

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
COLLECTION DES THESES DE LA FACULTE DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIERE THESE

Etude, par microscopie et microdiffraction électroniques sur lames ultraminces, de la morphologie de la perlite formée, dans des conditions de refroidissement différentes, à partir d'austénite saturée en carbone.

DEUXIEME THESE

Résonance paramagnétique électronique.

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Appliquées

par

Bernard JUNGMANN

Licencié ès-Sciences Appliquées

Soutenues le 22 Février 1969, devant la Commission d'Examen

JURY :

Membres du Jury : M. le Doyen AUBRY.

Président

MM. les Professeurs BOLFA

FAIVRE

DAVOINE

} *Examineurs*

Invité : Monsieur PHILIBERT

1969





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547401_0057

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE

Etude, par microscopie et microdiffraction électroniques sur lames ultraminces, de la morphologie de la perlite formée, dans des conditions de refroidissement différentes, à partir d'austénite saturée en carbone.

DEUXIÈME THÈSE

Résonance paramagnétique électronique.

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences Appliquées

par

Bernard JUNGMANN

Licencié ès-Sciences Appliquées

Soutenues le 22 Février 1969, devant la Commission d'Examen

JURY :

Membres du Jury : M. le Doyen AUBRY.

Président

MM. les Professeurs BOLFA

FAIVRE

DAVOINE

} *Examineurs*

Invité : Monsieur PHILIBERT



ANNEE SCOLAIRE 1968 - 1969

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULTProfesseurs honoraires : M.M. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMAN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL -Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{le} MATHIEU.Professeurs

MM. ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOUR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Org.indus.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	* GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul dif. & int.
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Expérimentale	* GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	* DAVOINE	Physique (ENSMIM)
HEROLD	Chimie Miné.Indus.	HORN	Physique (1° Cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	* ROCCI	Géologie
MALAPRADE	Chimie	* Mme LUMER	Mathématiques
* MANGENOT	Botanique		

N.....	Chimie Biologique
N.....	Mécanique Appliquée
N.....	Chimie Physique
N.....	Analyse Supérieure
N.....	Méthodes Mathématiques de la Physique
N.....	Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

Maîtres de Conférences

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal
MM. GUDEFIN	Physique
VUILLAUME	Psychophysiologie
FRENTZ	Biologie Animale
MARI	Chimie (ISIN)
AUROUZE	Géologie
DEVIOT	Physique du Solide
FLECHON	Physique P.C.
Mlle HUET	Mathématiques C.B.G.
VIGNES	Métallurgie
BALESDENT	Thermodynamique, chimie appliquée (ENSIC)
BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
JANOT	Physique P.C. Epinal
JACQUIN	Pédologie et Chimie Agricoles
MAINARD	Physique M.P.
CACHAN	Entomologie appliquée (ENSA)
MARTIN	Chimie P.C.
PAULMIER	Mécanique Expérimentale
PROTAS	Minéralogie
JOZEFOWICZ	Physico-chimie
JURAIN	Géologie C.B.G.
RIVAIL	Chimie appliquée (CUCES)
VILLERMAUX	Génie Chimique
METCHE	Biochimie appliquée (brasserie)
PAIR	Mathématiques appliquées
BAUMANN	Physique 1 ^o cycle
DURAND	Physique
GRANGE	Physique (ISIN)
DEPAIX	Probabilités et statistique
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)

N.....	Mécanique des fluides (ISIN)
N.....	Mécanique (ISIN)
N.....	Mathématiques
N.....	Mathématiques P.C.
N.....	Mathématiques C.B.G.
N.....	Physiologie animale
N.....	Mathématiques M.P.
N.....	Exploitation minière (ENSMIM)

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur René FAIVRE
Directeur du Laboratoire de Physi-
que de l'Etat Métallique

Directeur Scientifique de l'Ecole
Nationale Supérieure de la Métal-
lurgie et de l'Industrie des Mines
de Nancy

Hommage respectueux et profondément
reconnaissant.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES FILS

Notre travail a été effectué dans le Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique de la Faculté des Sciences et de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy.

Que notre Maître, Monsieur le Professeur René FAIVRE, Directeur Scientifique de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines, Directeur du Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique, veuille bien accepter le témoignage profond de notre sincère gratitude pour la direction qu'il a bien voulu donner à notre travail et pour la bienveillante attention qu'il n'a cessé de nous accorder ; non seulement, il nous a guidé par ses conseils éclairés, mais il nous a appris, à travers sa personne, beaucoup de qualités humaines.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur le Doyen AUBRY qui a bien voulu accepter de présider notre jury d'examen, ainsi qu'à Messieurs les Professeurs BOLFA, DAVOINE et PHILIBERT qui ont accepté d'en faire partie.

Nos sentiments de profonde reconnaissance vont également à l'Institut de Recherches de la Sidérurgie (IRSID) et en particulier à son Directeur Général, Monsieur Marc ALLARD, à son Directeur Scientifique, Monsieur DELBART ainsi qu'à son représentant à Nancy, le Laboratoire de Réfractaires et Minerais, en la personne de Monsieur le Président TERREL et de son Directeur, Monsieur Jean BARON, pour l'aide morale et matérielle qu'ils nous ont apportée.

Monsieur Jean HERTZ, Maître de Conférences à l'I.U.T. et Monsieur Michel GANTOIS, Maître-assistant à la Faculté des Sciences, ne nous ont pas ménagé leurs conseils éclairés, l'un dans le domaine de l'Electronique, l'autre dans celui de la Cristallographie. Nous devons à Monsieur Bernard SCHMITT, Assistant à l'Ecole des Mines, la programmation de nos calculs cristallographiques. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de notre gratitude.

Nous tenons à remercier aussi tous nos camarades du Laboratoire pour l'amitié qu'ils nous ont témoignée et le soutien qu'ils nous ont apporté. Nous pensons tout particulièrement au "groupe des Fondateurs" animé par J.M. SCHISLER, A. SIMON, B. VIGNERON, D. LAURENT et G. METAUER et aux nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues et qui ont été autant de pierres apportées à cet édifice.

Nous n'oublierons pas l'aide considérable apportée par M. GARILLOT pour établir la bibliographie de notre travail.

Enfin, nous remercions M. HENNINGER, Chef d'Atelier, ses collaborateurs et les Techniciens du Laboratoire, notamment B. COLLERET photographe, J.C. VIGNERON et B. PARIS qui ont mis tout leur soin à reproduire les différents documents qui illustrent notre mémoire de thèse.

INTRODUCTION

Si la perlite formée à partir d'une austénite ayant approximativement la même composition est parfaitement connue à l'échelle de la microscopie optique, un peu moins connue à l'échelle du microscope électronique et si les relations d'orientation entre ferrite et cémentite eutectoïdes ont été établies par de nombreux auteurs, il n'en va pas de même pour la perlite formée à partir d'austénite saturée. En d'autres termes, si la perlite des aciers ne présente plus trop d'aspects mystérieux, il n'en n'est pas de même pour la perlite des fontes et l'on peut se poser la question suivante : même en l'absence de silicium, la perlite des fontes possède-t-elle une morphologie différente de celle de la perlite des aciers ?

La difficulté essentielle de l'étude de la morphologie hyperfine de la perlite provenant d'austénite saturée réside dans la difficulté de la mise au point d'une technique d'ultra-amincissement d'alliages renfermant des teneurs élevées en carbone et présentant, dès qu'ils sont refroidis à une température inférieure à celle du palier eutectique, une très grande hétérogénéité qui se concrétise

notamment par la présence de grandes lamelles de cémentite primaire.

J.M. Schissler et A. Simon (1) (2) ont réussi les premiers à obtenir des lames de fontes blanches dont certaines zones étaient parfaitement observables au microscope électronique par transmission. Ils employaient une cuve à électrolyse dont les cathodes, de grandes dimensions par rapport à celles de l'anode, étaient verticales et disposées symétriquement de part et d'autre de l'anode, elle-même verticale. Ils utilisaient des bains à base d'acide perchlorique de type Jacquet (3) dont la composition devait être déterminée pour chaque type d'alliage Fe-C ou Fe-C-Si. Ils opéraient d'une manière assez empirique, en se contentant de contrôler à l'oeil le comportement de la couche visqueuse et en réglant l'électrolyse de manière à se placer à la limite supérieure d'électrolyse invisible.

Les paramètres dont ils disposaient pour obtenir une dissolution uniforme étaient l'écartement des cathodes, la profondeur d'immersion de l'anode, la composition et la température du bain ainsi que la tension d'électrolyse.

On sait en effet qu'en matière de polissage ou d'amin-cissement électrolytique, les données bibliographiques sont rarement utilisables telles quelles. Les facteurs qui régissent une attaque électrolytique sont si nombreux qu'il arrive d'en omettre et que les conditions précises de dissolution électrolytique sont difficiles à transposer d'un laboratoire à un autre.

En dehors du cas précis que nous voulions traiter, nous avons eu le souci de mettre au point une technique de recherche des conditions optimales de dissolution électrolytique qui serait applicable

dans le plus grand nombre de cas possible. Cependant, en pratique, nous nous sommes limité aux bains perchloriques-acétiques applicables au fer, à l'aluminium et à leurs alliages, aux bains phosphoriques utilisés dans le cas du cuivre et de ses alliages.

Il convenait donc de mettre au point une méthode que chaque chercheur pourrait utiliser pour son propre compte. L'expérience courante du polissage anodique et les travaux d'un grand nombre d'auteurs parmi lesquels il faut citer Grahame (4), Darmais, Epelboin (5) et leurs collaborateurs (6) (7), montrent que l'on obtient la dissolution la plus uniforme dans les conditions d'électrolyse qui correspondent à une valeur maximale de l'impédance anodique. Nous avons donc pensé que l'appareil simple et d'emploi aisé qui permettrait le mieux de déterminer les conditions optimales d'électrolyse serait un enregistreur des variations de l'impédance anodique en fonction soit de la tension appliquée aux bornes de la cuve soit, plus simplement, du temps.

CHAPITRE I

METHODE DE RECHERCHE SYSTEMATIQUE DES CONDITIONS OPTIMALES DE DISSOLUTION ELECTROLYTIQUE

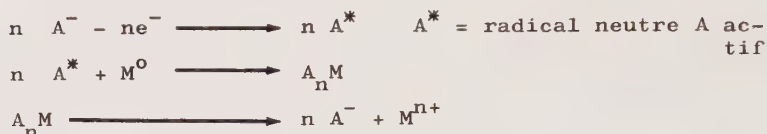
A - PRINCIPES

Le polissage ou l'ultra-amincissement électrolytiques exigent une dissolution aussi uniforme que possible c'est-à-dire aussi insensible que possible à des défauts physiques ou chimiques éventuels de la surface. La recherche des conditions optimales ne peut se faire que si l'on connaît les processus de dissolution, de polissage et d'amincissement électrolytiques.

1 - Mécanisme de la dissolution anodique

L'école de E. Darmon (5) (6) (7) a démontré de façon indiscutable l'existence d'une couche compacte d'anions ClO_4^- adsorbés créant un champ électrique intense et uniforme à la surface de

l'anode dans les électrolytes à base d'acide perchlorique en solution très concentrée. L'existence de cette couche d'anions ne constitue d'ailleurs pas une preuve à l'appui d'un processus de dissolution indirecte que l'on pourrait schématiser :



et qui ferait intervenir la réaction chimique d'attaque du métal par le radical A^* .

On peut imaginer en effet que l'ionisation directe des atomes métalliques selon le schéma :



serait suivie de la formation d'une couche d'anions par simple dépôt à partir de la solution.

A l'appui de cette dernière hypothèse, Brouillet (7) fournit des arguments d'ordre énergétique : le calcul et l'expérience directe attribuent une valeur de l'ordre de 22 volts à la tension créée par la présence de la couche d'anions à la surface du métal ; l'ionisation directe nécessite une tension de l'ordre de 3 volts seulement dans le cas des métaux usuels que nous envisageons ici. Il est donc tout à fait évident que le processus direct est de beaucoup le plus économique en enthalpie libre.

Nous retenons ici seulement le fait que, dans les bains acéto-perchlorique, la chute de tension anodique est due essentiellement à la présence sur l'anode d'une couche compacte d'anions ClO_4^- . Dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas possible de prendre position sur ce point dans le cas des bains phosphoriques. Cependant, le comportement de ces bains dans la dissolution électrolytique ne nous est pas apparu comme fondamentalement différent.

2 - Mécanisme du polissage électrolytique

Les praticiens du polissage électrolytique et, en particulier P.A. Jacquet (3), attribuent un rôle essentiel à la couche visqueuse qui se trouve dans l'électrolyte au voisinage immédiat de l'anode. Or, Brouillet (7) montre que, dans le cas des bains perchloriques, la chute ohmique à l'intérieur de la couche visqueuse est pratiquement négligeable par rapport à la chute de tension anodique due à la présence des ions ClO_4^- à la surface du métal. Le calcul lui attribue en effet une valeur de 0,2 volts, c'est-à-dire 100 fois plus faible que celle de la chute anodique.

Il ne semble donc pas que la couche visqueuse ait une influence déterminante sur la dissolution. Mais il est très vraisemblable, et tous les faits observés en constituent une preuve indirecte, que la couche visqueuse est étroitement liée à l'évolution de la surface anodique, donc aux conditions de dissolution.

Le nivellement de la surface s'expliquerait par les variations d'épaisseur de la couche d'anions et les différences de conditions de diffusion des cations provoquées par les accidents de relief de la surface : sur les pics la couche d'adsorption est moins épaisse que dans

les creux ; la diffusion est beaucoup plus facile au voisinage des pics (8).

3 - Emploi de l'impédance comme témoin de l'état de surface de l'anode.

Nous effectuerons les mesures électriques en courant alternatif de faible tension efficace de manière à pouvoir les rendre indépendantes du courant continu d'électrolyse et à éviter de perturber les phénomènes. C'est donc l'impédance anodique que nous enregistrerons. Il est évident que cette grandeur est intimement liée à la compacité et à l'épaisseur de la couche d'anions. D'autre part, elle est liée aux variations d'aire de l'interface métal-anions adsorbés. Elle constitue donc le critère le plus important de l'état de nivellement de la surface. Son enregistrement permet donc, d'une part, de suivre l'avancement du nivellement au cours d'une opération de polissage ou d'amincissement, d'autre part, de déceler l'apparition de micro défauts d'ordre géométrique comme des micropiqûres, des microfissures, etc...

Nous nous proposons maintenant d'établir la relation entre l'impédance anodique $\underline{Z}$ et l'aire $\underline{S}$ de l'interface métal-anions adsorbés.

Dans la pratique du polissage et de l'amincissement électrolytiques, on utilise de très grandes cathodes : la surface de l'anode peut, le plus souvent, être négligée devant celle de la cathode. Il en résulte que la résistance apparente de la cellule se réduit à la somme de la résistance apparente due à la polarisation anodique et de la résistance ohmique $\underline{R}$ de l'électrolyte situé entre l'anode et la cathode :

$$\frac{V}{I} = \frac{U_A}{I} + R \quad (I.1)$$

$\underline{V}$ est la tension aux bornes de la cuve
 $\underline{U}_A$ la tension de polarisation de l'anode
 $\underline{I}$ l'intensité du courant d'électrolyse

La valeur élevée de la résistivité de l'électrolyte par rapport à celle du métal constituant l'anode, permet de considérer la surface de l'anode comme une surface équipotentielle.

Dans ces conditions, on démontre (6) que la tension anodique est inversement proportionnelle à la capacité $\underline{C}$ de la double couche constituée par les anions adsorbés sur l'anode. Cette capacité est donnée par la relation :

$$C = \frac{KS}{4\pi\delta} \quad (I.2)$$

où $\underline{K}$ est la constante diélectrique de la double couche, $\underline{\delta}$ son épaisseur et $\underline{S}$ la surface de l'anode. Comme $\underline{\delta}$ et K sont constants, $\underline{C}$ varie proportionnellement à $\underline{S}$. Finalement $\underline{U}_A$ est inversement proportionnel à $\underline{S}$. Le nivellement est achevé lorsque $\underline{S}$ atteint sa valeur minimale qui correspond évidemment aux valeurs maximales de

$$\frac{U_A}{I} \text{ ou de } \frac{V}{I} . \quad (I.1)$$

On peut atteindre directement les valeurs de $\underline{R}$ et de $\underline{C}$ en superposant au courant continu d'électrolyse d'intensité $\underline{I}$ un courant alternatif de mesure de faible amplitude et de pulsation $\underline{\omega}$.

Dans ces conditions, l'impédance anodique s'écrit :

$$Z = R - \frac{j}{C\omega} \quad (I.3)$$

ce qui, d'après (I.2) donne finalement :

$$Z = R - \frac{4\pi j \delta}{K \omega S} \quad (I.4)$$

Comme nous ne nous intéressons maintenant qu'à la relation entre Z et S, toutes choses égales par ailleurs, il faut considérer R, δ, K et ω comme constants. /Z/ varie donc en raison inverse de S. Cette propriété est effective, en pratique, dans un très large domaine de fréquences $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ s'étendant de quelques hertz à 3.10^8 Hz dans le cas des bains perchloriques ou phosphoriques. Cette condition très large n'entraîne aucune difficulté de réalisation pratique.

Par contre, l'équation (I.4) tomberait en défaut (9) si l'on utilisait une tension alternative d'amplitude élevée qui modifierait à la fois l'épaisseur δ de la couche d'anions et, par l'intermédiaire de sa compacité, sa constante diélectrique K. C'est la raison pour laquelle nous avons limité la valeur de cette amplitude à 50 mV. Le temps (9) a une influence non négligeable sur les concentrations au voisinage de l'anode ce qui entraîne évidemment une variation de l'impédance anodique en fonction du temps.

Il ne faudra donc jamais perdre de vue que l'impédance anodique est fonction à la fois de la tension appliquée et du temps. En pratique, nous assujettissons la tension à varier linéairement en fonction du temps et nous traçons, selon le cas, des courbes $Z = f(V)$ et $Z = \varphi(t)$ étant entendu implicitement que V et t sont liés par une relation linéaire.

B - DESCRIPTION DE L'ENREGISTREUR D'IMPEDANCE

Le schéma d'ensemble de cet appareil est représenté sur la figure 1.

FIGURE 1

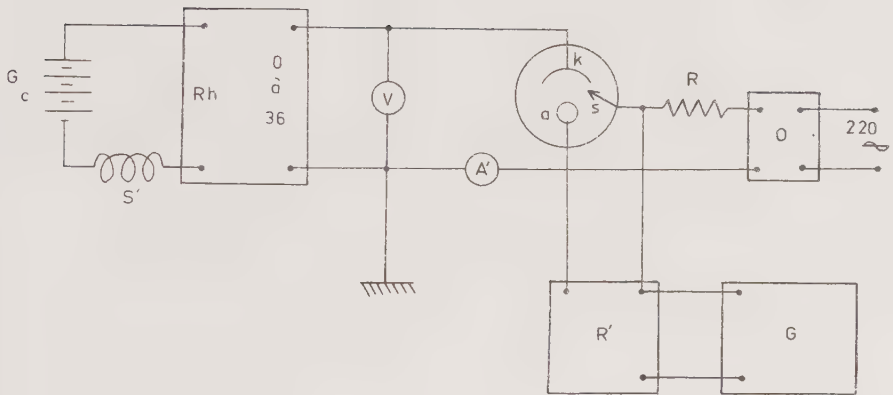
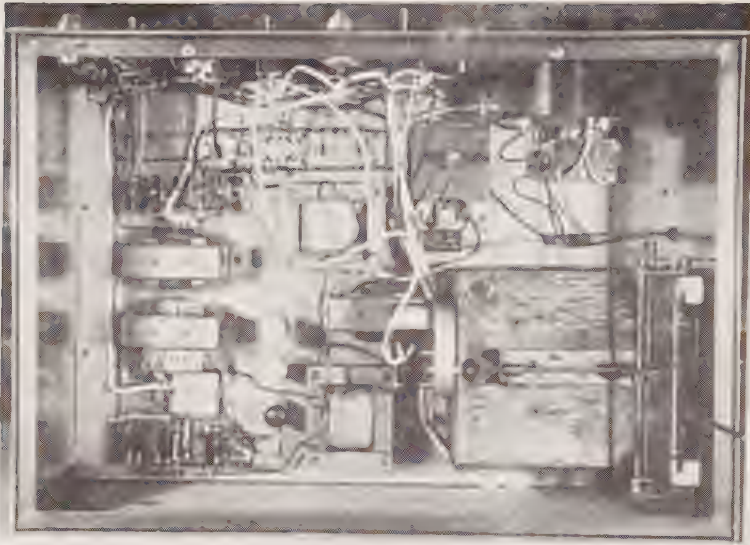


Schéma d'ensemble de l'enregistreur d'impédance

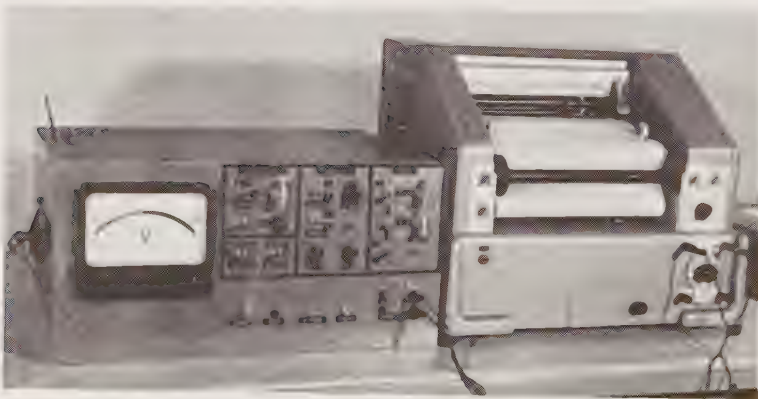
G_C : générateur de courant continu	
S' : self assurant l'indépendance des circuits continus et alternatifs	
R_h : rhéostat à cellule photorésistante	
V : voltmètre	R : résistance de 100 000
A' : ampèremètre	O : oscillateur 15 V, 6 KHz
A : anode	R' : redresseur
K : cathode	G : enregistreur suiveur de spot
S : sonde	

FIGURE 2



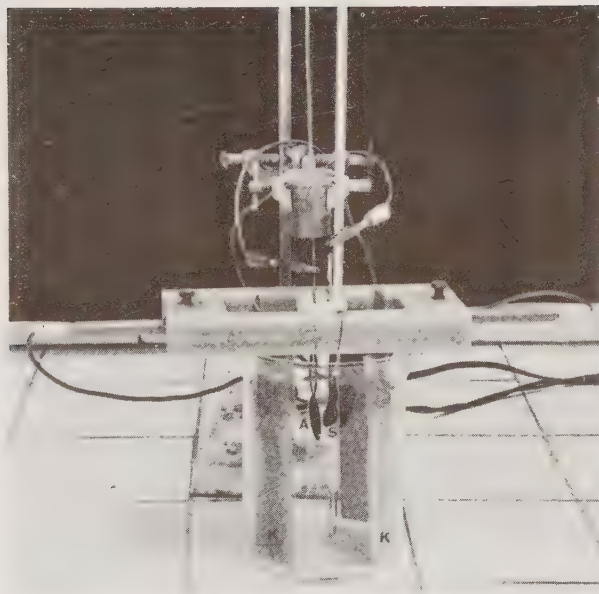
Photographie de l'ensemble de l'enregistreur
vu dessus

FIGURE 3



Photographie de l'ensemble de l'enregistreur
vu de face

FIGURE 4



Cuve à électrolyse

A : anode circulaire verticale

S : sonde (fil de même nature que l'anode, isolé du bain par de la picéine à l'exception d'une surface de $0,5 \text{ mm}^2$)

K : cathodes en acier inoxydable

Les figures 2 et 3 sont des photographies du second prototype que nous avons réalisé en simplifiant et en réduisant les dimensions du premier prototype que nous avons déjà décrit (10).

- La cuve à électrolyse (figure 4) est constituée par un b cher d'un litre dans lequel plongent deux cathodes K verticales, de très grande surface, disposées symétriquement par rapport à l'axe du b cher. L'anode A est un disque du métal à amincir. Elle est maintenue en position verticale par une pince métallique. Au voisinage immédiat de l'anode est placée une sonde S constituée d'un fil de même nature que l'échantillon à amincir. La surface de contact de cette sonde avec l'électrolyte est inférieure à $0,5 \text{ mm}^2$. Nous avons choisi un fil de même nature que l'anode pour éviter d'introduire, dans le circuit, une tension électrochimique supplémentaire.
- Entre cette sonde et l'anode, on établit, à l'aide d'un oscillateur (figure 5), une tension alternative dont nous avons fixé l'amplitude de crête à 15 V et la fréquence à 6 KHz. L'alimentation de l'oscillateur est stabilisée à $\pm 1 \%$ près. La première sortie, correspondant à la terre, est reliée à l'anode et la seconde est branch e en série sur une résistance R de $100 \text{ k}\Omega$ devant laquelle les variations d'impédance de l'anode sont négligeables. De plus, cette résistance assure au courant alternatif superposé une très faible amplitude et une intensité constante. Dans ces conditions, les variations de la tension alternative entre la sonde et l'anode sont liées à celles de $/Z/$.
- Le courant alternatif de faible amplitude est redressé, à la sortie de la cuve à électrolyse, par un pont de diodes au silicium D, puis filtré (figure 6). Entre la cuve et le redresseur est disposé un transformateur dont le but est d'amplifier le signal alternatif et d'arrêter la composante continue qui risque de se superposer dans le circuit.

FIGURE 5

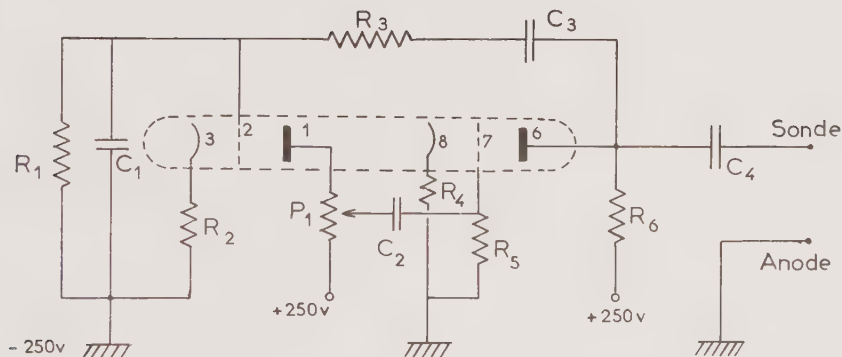


Schéma de l'oscillateur O

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = 1 \text{ k}\Omega (1\text{w})$

P_1 = potentiomètre $20\text{k}\Omega$ (réglage de tension et de fréquence à la sortie).

$R_5 = 470 \text{ k}\Omega$

$R_6 = 10 \text{ k}\Omega (1\text{w})$

$C_1 = C_3 = 10 \text{ nF}$ (céramique)

$C_2 = C_4 = 0,1 \text{ }\mu\text{F}$ (papier)

Triode double ECC 82 ou 12 AU 7

Anodes 1 et 6

grilles 2 et 7

cathodes 3 et 8

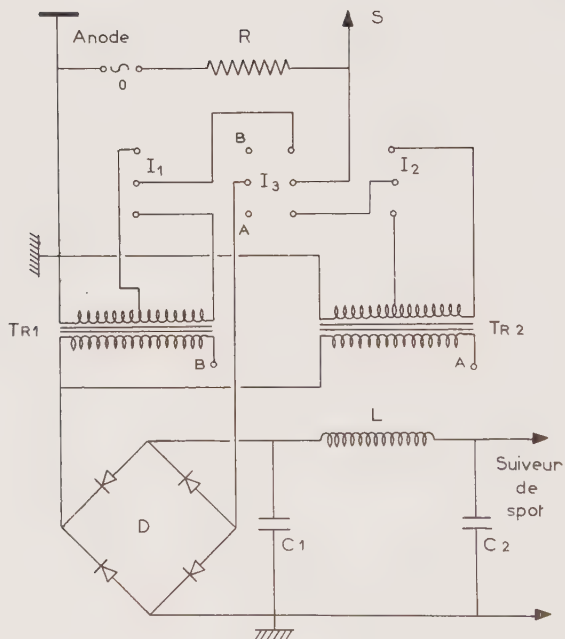
chauffage filament 6V (courant redressé)

Alimentation de l'oscillateur

par transformateur 220 V/300 V - redresseur Siemens puis filtre à 2 condensateurs polarisés $32 \text{ }\mu\text{F} - 500 \text{ V}$ et self 3 Henrys

Nota : l'alimentation 220 V doit être stabilisée

FIGURE 6



Ensemble transformateur-redresseur

I_1 et I_2 : inverseurs 1 voie

I_3 : inverseur double voie

0 : oscillateur

R : $10^5 \Omega$

S : sonde

TR₁ et TR₂ : transformateurs Audax TRS 9 et TRS 11

D : pont de diodes au silicium (0A 200)

C₁ : condensateur 10 μ F polarisé

C₂ : 25 μ F polarisé - L : 3 Henrys

- Le courant redressé est enfin injecté dans un enregistreur suiveur de spot G.

. L'ensemble redresseur-enregistreur suiveur de spot peut être remplacé par un oscilloscope sur l'écran duquel apparaît un trait vertical dont la longueur est proportionnelle à l'impédance anodique. Lorsque V varie, le trait se déplace horizontalement. Ce montage manque de précision et nécessite un enregistrement photographique. Nous l'avons cependant utilisé pour étudier certains paramètres de l'électrolyse.

. Pour assujettir de façon linéaire la tension au temps nous avons dû construire un rhéostat potentiométrique à cellule photorésistante. En effet, même les rhéostats à piste de graphite ne peuvent convenir : ils ne supporteraient pas les intensités élevées nécessaires à un amincissement rapide et ne sont pas suffisamment linéaires dans nos conditions de travail.

. Les variations de résistance de la cellule R₂ de la figure 7 sont imposées par le déplacement d'un volet qui intercepte le faisceau qui éclaire son élément photosensible.

La cellule R₂ est montée potentiométriquement dans le circuit d'alimentation de la cuve à électrolyse. Elle est protégée de part et d'autre par deux résistances R₁ et R₃. Lorsqu'elle n'est pas éclairée, sa résistance est de l'ordre de $5 \cdot 10^5 \Omega$. A la sortie, la d.d.p est pratiquement nulle. Lorsque l'éclairement croît, sa résistance diminue et il s'établit un passage dans la branche f₁ : la base du transistor T₂, puis celle de T₁ sont attaquées. Il s'établit ainsi, entre les bornes de sortie, une d.d.p dont la croissance est

FIGURE 7

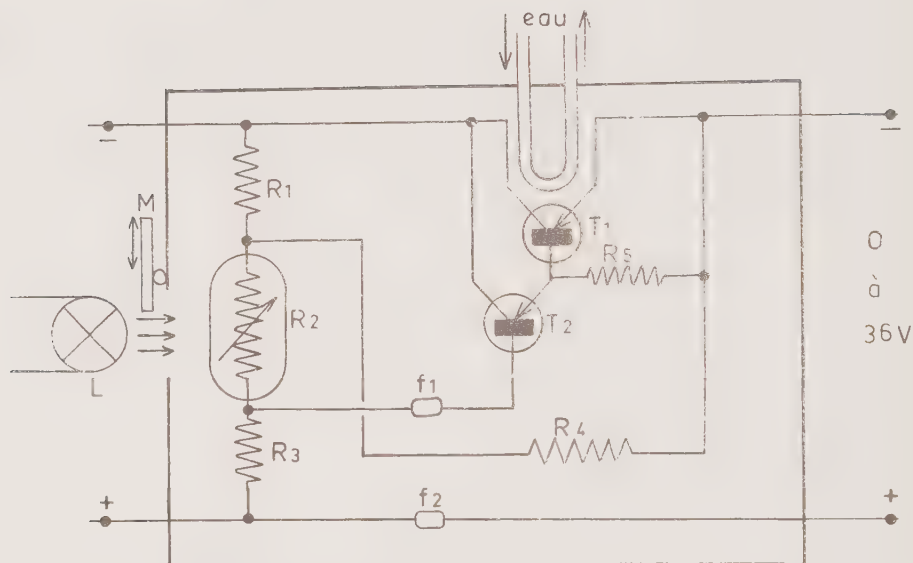


Schéma du rhéostat potentiométrique à cellule photorésistante

R_1 : 50Ω R_2 : cellule photorésistante ORP 90
 R_3 : $3,3\text{ k}\Omega - 2\text{W}$. R_4 : $10\text{ k}\Omega$, R_5 : 82Ω
 f_1, f_2 : fusibles - T_1 : ADZ 11, T_2 : AC 128
 L : source lumineuse alimentée en 12 V continu
 M : volet mobile

liée à la décroissance de R_2 . C'est le transistor T_1 qui supporte la majeure partie de l'intensité mise en jeu par l'électrolyse. C'est pourquoi nous avons choisi pour T_1 deux ADZ 11 à forte puissance, montés en parallèle. Il est nécessaire de les refroidir énergiquement par circulation d'eau (figure 8).

- L'ensemble du rhéostat est contenu dans une chambre noire comportant une ouverture devant laquelle se déplace le volet M entraîné par un moteur synchrone ; le profil de l'ouverture (figure 9) est tel que la mise en tension est pratiquement linéaire dans tout le domaine exploré. La lampe L d'éclairage de la cellule est alimentée en tension continue stabilisée.
- L'enregistrement de la courbe de mise en tension en fonction du temps montre qu'elle est rigoureusement linéaire entre 3 et 25 V. Cette gamme de tensions convient parfaitement pour les électrolytes à base d'ions ClO_4^- . La vitesse de mise en tension peut être choisie suivant la nature de l'électrolyte entre 30 V/mn et 0,1 V/mn grâce à un jeu d'engrenages appropriés.

C - APPLICATIONS

1 - Vérification de la validité de nos hypothèses de travail dans le cas classique du polissage électrolytique du cuivre

Nous avons voulu vérifier si les enregistrements fournis par notre appareil permettent de retrouver l'ensemble des conditions nécessaires à la conduite correcte du polissage électrolytique du cuivre.

FIGURE 8



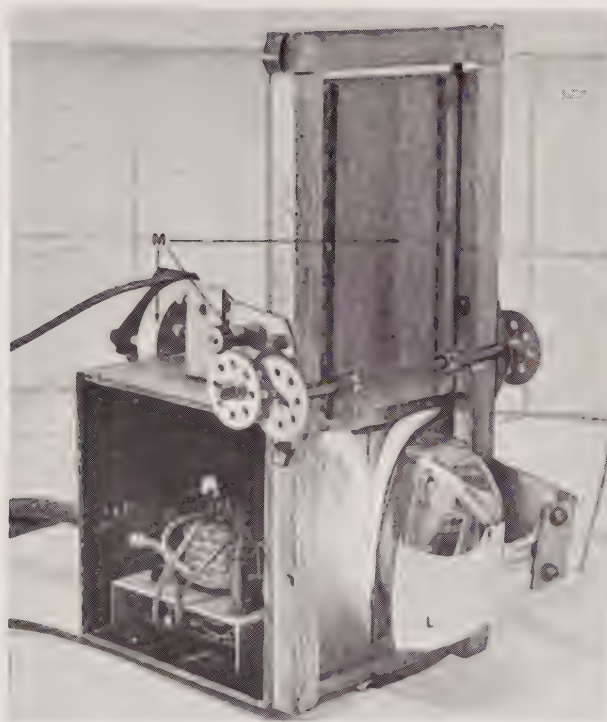
Vue du rhéostat

T₁ : 2 transistors ADZ 11, noyés dans leur système de refroidissement, montés en parallèle. L'un invisible, est monté normalement sur le chassis, l'autre visible est renversé.

F : fusible

T₂ : transistor ACI28 - ORP90 : photorésistance

FIGURE 9



- L : projecteur 12 V d'éclairement de la cellule
M : ensemble moteur SAPMI 50 tours/mn., volet mobile et engrenages de liaison

Nous avons opéré sur du cuivre technique dont les impuretés rendent le polissage plus délicat que celui du cuivre de haute pureté.

L'échantillon provient d'une plaque de 1 millimètre d'épaisseur que nous avons laminée jusqu'à 0,10 mm. Nous l'avons fait recristalliser par recuit de 2 heures à 200°C puis nous l'avons placée dans la cuve à électrolyse de notre appareil. Le bain contient deux parties de H_3PO_4 pour une partie de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

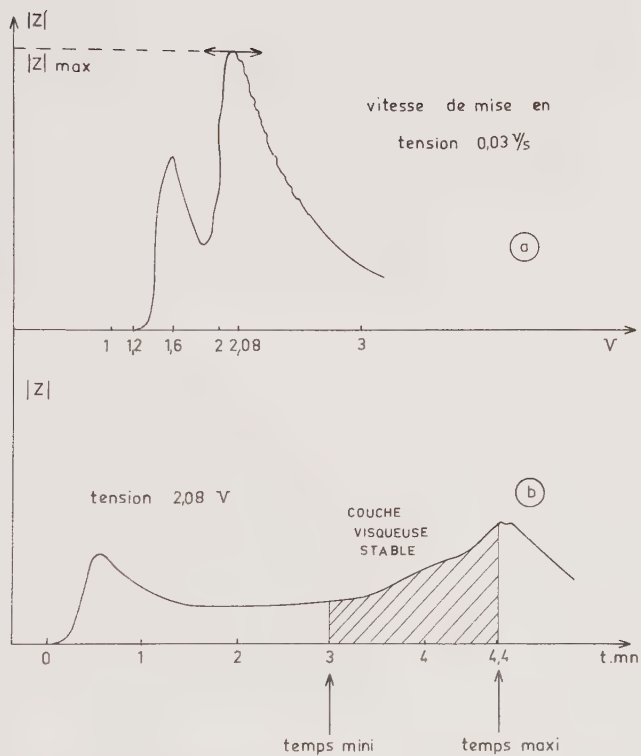
Les meilleures conditions de sensibilité de l'enregistreur sont réalisées lorsque l'oscillateur délivre une tension alternative de 25 volts efficaces pour une fréquence de 120 KHz.

L'échantillon est placé en anode. La mise en tension progressive s'effectue de 0 à 4 volts grâce au rhéostat.

Nous avons observé que la courbe impédance-tension ne représente correctement les phénomènes et, en particulier, la formation de la couche visqueuse que lorsque la vitesse de mise en tension reste inférieure à une valeur limite qui est de l'ordre de 0,03 volt. C'est dans ces conditions que nous avons obtenu la courbe de la figure 10a sur laquelle la tension caractérisant l'apparition de l'électrolyse visible est de 2,08 volts ce qui correspond parfaitement à la valeur que l'on obtient à partir de la courbe caractéristique classique $i = f(V)$.

De même, si l'on se place à la tension optimale $V = 2,08$ volts, on obtient une courbe impédance-temps (figure 10b) qui met en évidence la formation de la couche visqueuse au bout de 3 minutes et sa destruction au bout de 4 minutes 40 secondes. Ce

FIGURE 10



Polissage électrolytique du cuivre

Bain : H_3PO_4 : 2 parties
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 1 partie

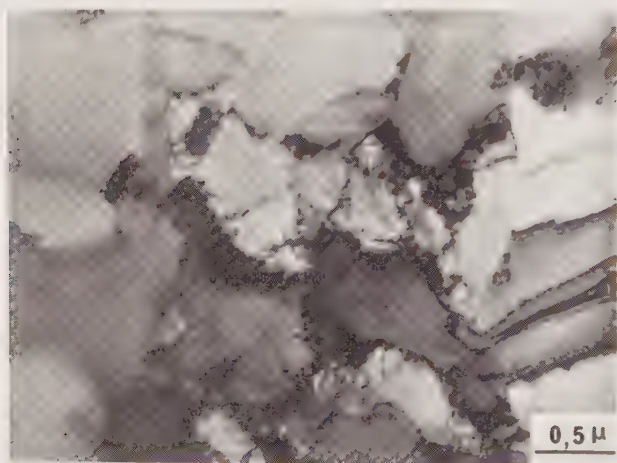
- a) Courbe $|Z| = f(V)$
détermination de la tension optimale de polissage
- b) Courbe $|Z| = f(t)$
détermination du temps minimum de polissage

résultat est également en accord avec celui que l'on obtient par la méthode classique de mesure de l'intensité.

Pour une durée de dissolution supérieure à 4 mn⁴⁰ s., on voit apparaître d'abord des piqûres, puis des figures d'attaque.

L'ultra-amincissement du cuivre peut être réalisé, en pratique, en interrompant par un lavage et un rinçage de l'échantillon, des périodes d'électrolyse qui n'excèdent pas 4 minutes. C'est ainsi que nous avons obtenu la lame mince parfaitement observable dont la micrographie électronique est présentée sur la figure 11.

FIGURE 11



Micrographie électronique sur lame mince de cuivre technique

<u>bain d'électrolyse</u>	:	H_3PO_4	2 parties
		C_2H_5OH	1 partie

tension d'électrolyse : 2,08 V

G = × 20.000

2 - Ultra-amincissement des alliages fer-carbone

Nous allons décrire l'ensemble des résultats que nous avons obtenus dans le cas d'un alliage fer-carbone à 2,5 % C élaboré sous vide au four à induction. Cet alliage se présente, à l'état brut de coulée, sous la forme d'une fonte blanche à matrice perlitique. Il va sans dire que ces résultats sont aisément transposables à la fois au cas plus simple du fer pur et au cas plus complexe des alliages fer-carbone-silicium.

Les paramètres de l'électrolyse que nous avons retenus sont :

- la géométrie de la cuve d'électrolyse
- la loi d'application de la tension aux bornes de cette cuve
- la température
- la composition du bain
- la tension

Nous avons par ailleurs déterminé le rendement pondéral de la dissolution électrolytique.

Nous cherchons les valeurs optimales à donner à ces paramètres pour obtenir une surface présentant un relief de dissolution sélective des différents constituants aussi faible que possible. Nous définissons quantitativement ce relief par la différence de niveau Δh entre le pic le plus élevé et le creux le plus profond dans les limites de largeur des ouvertures d'une grille porte-objet de microscopie électronique. Nous déterminons Δh au microscope optique en mesurant le déplacement axial de l'objet nécessaire pour observer nettement l'image du pic, puis l'image du creux, compte tenu de la dispersion

introduite par la latitude de mise au point du microscope et par le jeu des vis micrométriques.

Nous avons observé que la dissolution est correcte c'est-à-dire qu'elle conduit à des lames minces observables au microscope électronique lorsque Δh n'est pas mesurable au microscope optique.

a - Influence de la géométrie de la cuve à électrolyse

Les facteurs que nous envisageons ici sont :

- la forme, les dimensions et l'écartement des cathodes
- la surface et l'épaisseur de l'échantillon à amincir
- la profondeur d'immersion de l'anode
- la forme et les dimensions de la cuve d'électrolyse

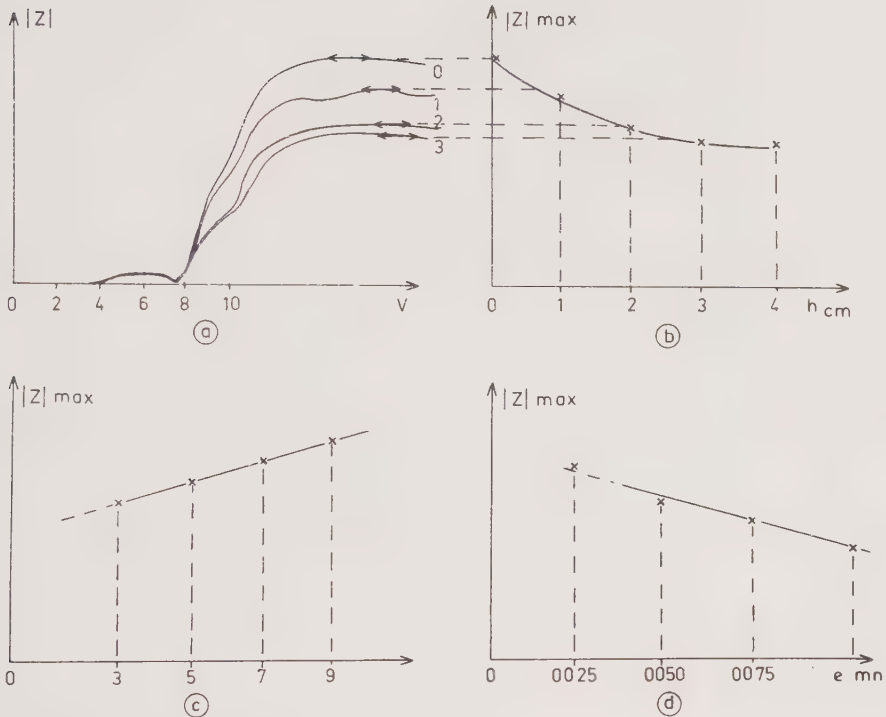
On peut éliminer le dernier de ces facteurs car nous n'avons pas noté de différence sensible entre les résultats du polissage lorsque, tous les autres facteurs étant maintenus constants, nous avons utilisé comme cuve des béciers et des cristallisoirs de formes et de volumes très différents :

- Nous avons retenu comme facteurs réellement influents :

- a) l'écartement des cathodes
- b) l'épaisseur de l'anode
- c) la profondeur d'immersion de l'anode.

- Les courbes 12a et 12b ont été obtenues au cours

FIGURE 12



Alliage fer-carbone à 2,5 % C

a) Courbes $|Z| = f(V)$ pour différentes immersions de l'anode

- courbe 0 - disque anodique tangent à la surface de l'électrolyte : $h = 0$
- courbe 1 - immersion $h = 1$ cm
- courbe 2 - " $h = 2$ cm
- courbe 3 - " $h = 3$ cm

b) Courbe $|Z|_{\max} = f(h)$

c) Courbe $|Z|_{\max} = f(d)$ (d : écartement des cathodes)

d) Courbe $|Z|_{\max} = f(e)$ (e : épaisseur de l'anode)

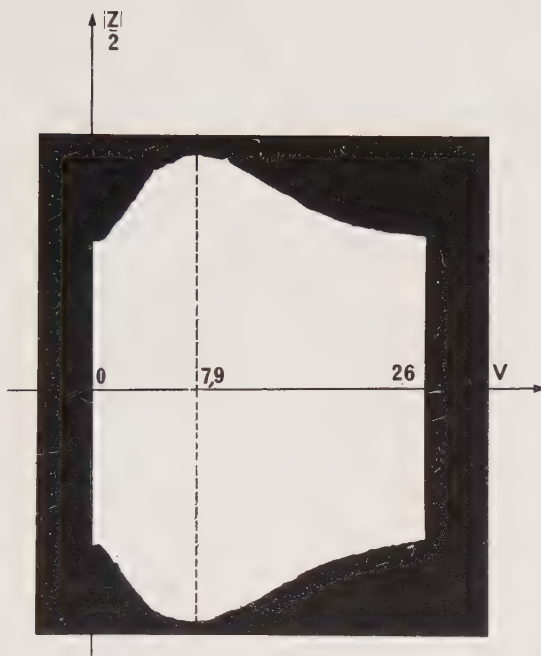
d'une électrolyse en tension lentement croissante avec le temps. Elles montrent que l'on atteint la valeur maximale du module $|Z|$ de l'impédance anodique lorsque la partie supérieure de l'anode effleure la surface de l'électrolyte. La figure 12c montre que l'on a intérêt à écarter les cathodes et la figure 12d que l'impédance anodique croît lentement lorsque l'épaisseur de l'échantillon diminue.

Finalement, nous avons utilisé comme cuve un b cher d'un litre (figure 4). Les cathodes sont constituées par deux plaques verticales en acier inoxydable ayant chacune une surface de 40 cm^2 immergée. On leur donne la forme d'un cylindre de révolution ayant pour axe l'axe du b cher et on les place aussi près que possible des parois de ce dernier. L'échantillon à amincir est un disque d'environ 35 mm de diamètre dont l'épaisseur initiale est comprise entre 0,15 et 0,30 mm. Il est maintenu vertical par une pince. La pince ne doit pas être en contact avec l'électrolyte. On est ainsi assuré d'enregistrer les variations de l'impédance de l'anode seule.

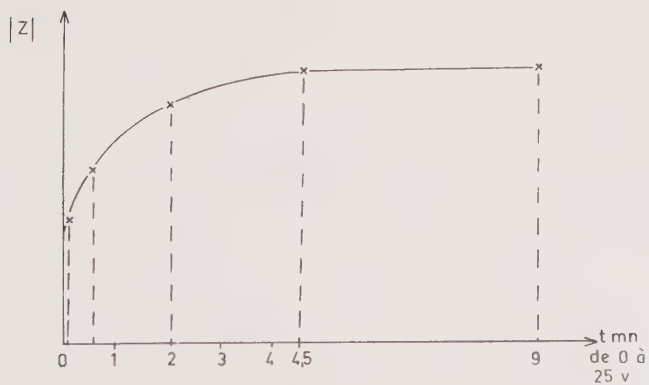
b - Influence de la vitesse de mise en tension

Cette vitesse a été déterminée en utilisant un oscilloscope cathodique comme enregistreur des variations de $|Z|$ en fonction du temps (figure 13). $|Z|$ est représenté sur l'écran par la longueur d'un segment de verticale qui se déplace horizontalement lorsque V varie. Sa valeur maximale apparaît donc nettement sur l'enregistrement photographique (figure 13a). Un étalonnage préalable permet de retrouver la valeur de V pour laquelle $|Z|_{\text{max}}$ est atteinte. L'électrolyte contient 800 cm^3 de HCH_3COO et 125 cm^3 de HClO_4 . La tension varie proportionnellement au temps entre 0 et 26 volts pendant une période de 9 mn 18 s. Sur la figure 13b nous avons porté, en ordonnées, les valeurs de $|Z|_{\text{max}}$ en fonction de la vitesse de mise en

FIGURE 13



a) Enregistrement à l'oscilloscope de la variation de $|Z|$ en fonction de V . Temps de mise en tension : de 0 à 26 V en 9 mn. 18 s.



b) Tracé de la courbe $|Z|_{\max}$ en fonction du temps en minutes de mise en tension de 0 à 25 V.

Alliage fer-carbone à 2,5 % C - Electrolyte 800/125

tension. On constate que l'on obtient déjà la valeur maximale de $/Z/$ pour une durée de mise en tension de 4mn. 30s. entre 0 et 26 V. C'est cette durée d'ouverture du volet que nous avons choisie pour la suite de nos manipulations. Elle correspond à une vitesse de mise en tension de 7 V/mn. C'est la durée d'établissement d'une couche visqueuse stable. Elle est étroitement liée à la diffusion des ions au voisinage de l'anode. Nous avons constaté, en effet dans des bains très visqueux à base de glycérol, que la durée d'établissement de la couche visqueuse est considérablement augmentée. Dans ce cas, la vitesse de mise en tension doit être abaissée jusqu'à une valeur de l'ordre de 0,10 V/mn.

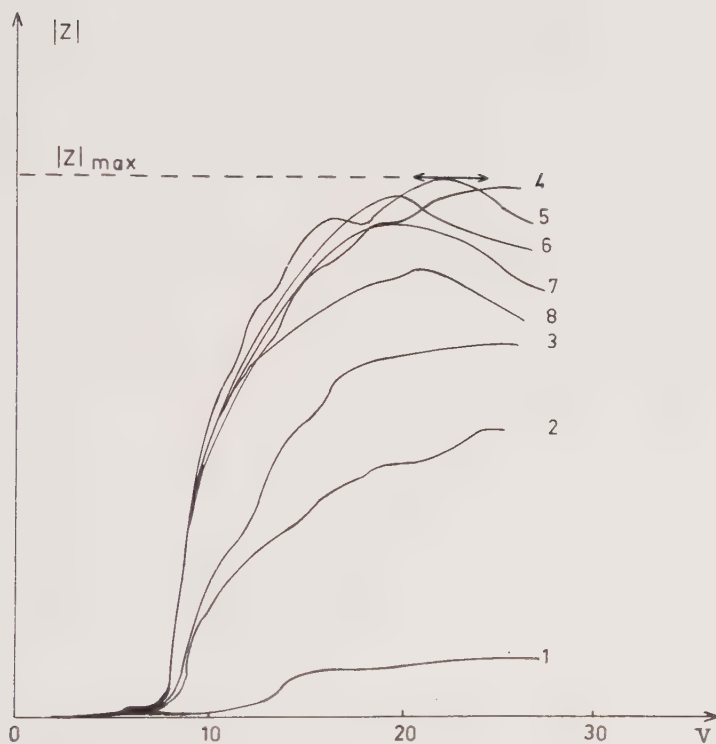
C - Recherche de la composition optimale de l'électrolyte

Nous partons de 800 cm³ d'acide acétique auquel nous ajoutons, d'une expérience à l'autre, 25 cm³ d'acide perchlorique. Ainsi les courbes de la figure 14 correspondent à des bains contenant 800 cm³ de HCH₃COO et 25 cm³ de HClO₄ (courbe 1), 50 cm³ de HClO₄ (courbe 2), 75 cm³ de HClO₄ (courbe 3), 100 cm³ de HClO₄ (courbe 4), 125 cm³ de HClO₄ (courbe 5), 150 cm³ de HClO₄ (courbe 6), 175 cm³ de HClO₄ (courbe 7).

Il est nécessaire d'attendre entre chaque manipulation que la température se stabilise car l'addition d'acide perchlorique entraîne toujours un échauffement notable.

On constate que le module $/Z/$ varie, en fonction de V , de façon différente, pour chaque composition. C'est la courbe 5 qui donne le maximum le plus élevé.

FIGURE 14

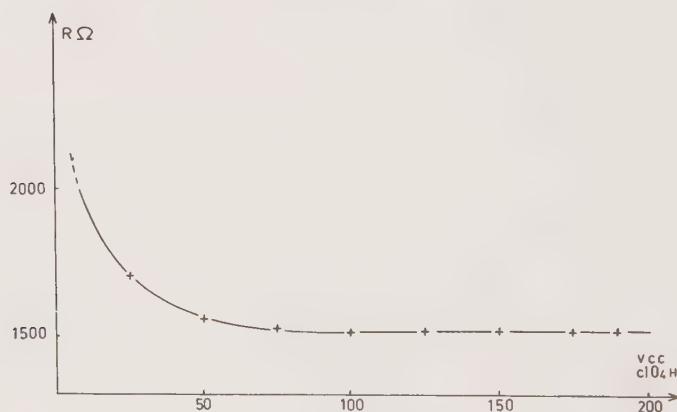


Recherche de la composition du bain

Temps de mise en tension :	7 V/mn
Température :	14°C 5
Echantillon :	fonte blanche 2,5 % C
Acide acétique :	800 cc
Acide perchlorique :	
	courbe 1 : 25 cc
	courbe 2 : 50 cc
	courbe 3 : 75 cc
	
	courbe 7 : 175 cc
	courbe 8 : 200 cm ³

L'observation attentive de l'électrolyse nous a permis de constater que, dans le cas des courbes 1 et 2, la lame se couvre d'une couche d'oxyde qui se détache par "paquets" lorsque la tension augmente. Comme la résistance de l'électrolyte située entre l'anode A et la sonde S fait partie du circuit de mesure, nous avons cherché l'influence qu'une addition de HClO_4 peut avoir sur la valeur de $/Z/$ enregistrée. Nous avons donc étudié les variations de $\underline{R}$ en fonction de la teneur de l'électrolyte en HClO_4 (figure 15). On voit que $\underline{R}$ est pratiquement constant dès l'instant que le volume de HClO_4 ajouté est supérieur à 50 cm^3 . C'est bien la valeur maximale de $/Z/$ que nous enregistrons dès que cette teneur en HClO_4 est dépassée. La recherche de la courbe donnant $/Z/_{\text{max}}$. n'est donc pas faussée par une variation importante de $\underline{R}$.

FIGURE 15



Influence de la teneur en HClO_4 sur la résistance de l'électrolyte

$$\text{Courbe } R = f(V_{\text{HClO}_4})$$

La composition optimale des bains que nous avons étudiés pour notre alliage à 2,5 % de carbone en structure de fonte blanche est donc de 800 cm³ de HCH₃CO₂ pour 125 cm³ de HClO₄.

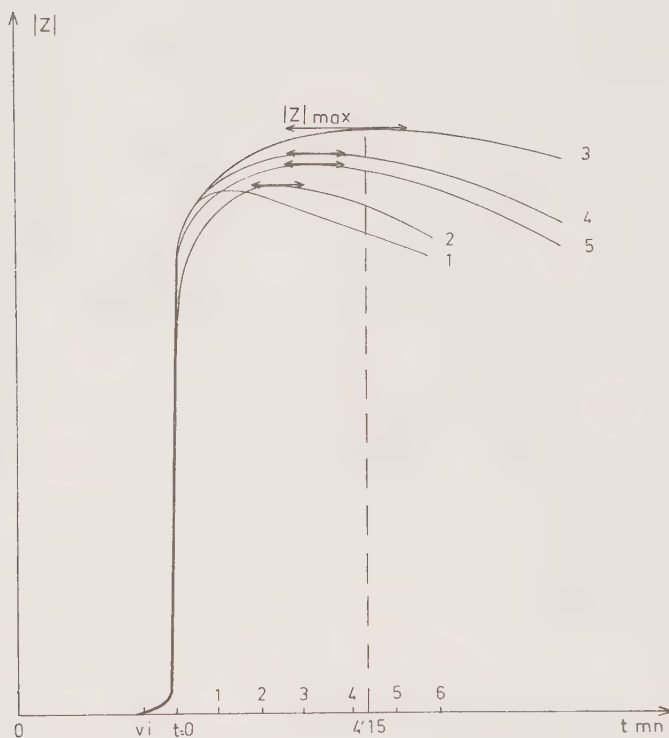
d - Recherche de la tension optimale de dissolution

La valeur optimale de la tension d'électrolyse est celle qui permet d'atteindre la valeur la plus élevée de $/Z/_{\text{max.}}$. C'est également pour cette valeur que la diminution de $/Z/$, après le maximum, est la plus faible (figure 16). Nous utilisons la composition d'électrolyte déterminée au paragraphe c et nous faisons croître la tension à raison de 7 V/mn. Nous nous arrêtons ensuite à des tensions successives de 10, 11, 12 volts... Nous étudions alors les courbes $/Z/ = f(t)$ sous tension constante. Elles montrent que c'est pour $V = 12$ volts que $/Z/$ présente le maximum le plus élevé. Parallèlement, des observations au microscope optique nous ont permis de constater que c'est effectivement pour cette tension que l'attaque est la plus uniforme. La température est contrôlée, l'échantillon soigneusement repoli entre chaque manipulation à l'aide de papier abrasif afin que toutes les expériences soient faites à partir du même état de surface.

On peut interpréter la forme des courbes de la figure 16 de la manière suivante :

- la brusque montée qui a lieu entre 6 et 10 V est due à l'établissement du "pavage" de la surface métallique par les ions ClO₄⁻. (voir Brouillet (7)).
- la lente croissance entre le moment où V est constant et celui où $/Z/$ est maximal est due au nivellement de la surface métallique ainsi qu'à l'apparition et à l'épaississement de la couche visqueuse

FIGURE 16



Recherche de la tension optimale de dissolution

Temps de mise en tension : 7 V/mn.

Température : 14°C5

Echantillon : fonte blanche à 2,5 % C

Bain : 800 cc AcOH - 125 cc ClO₄H

Courbe 1 :	tension croissante	de 0 à 10 V	et maintien à 10 V
Courbe 2 :	"	de 0 à 11 V	" à 11 V
Courbe 3 :	"	de 0 à 12 V	" à 12 V
Courbe 4 :	"	de 0 à 13 V	" à 13 V
Courbe 5 :	"	de 0 à 14 V	" à 14 V

- la décroissance de $|Z|$ après le maximum peut être due à trois phénomènes :

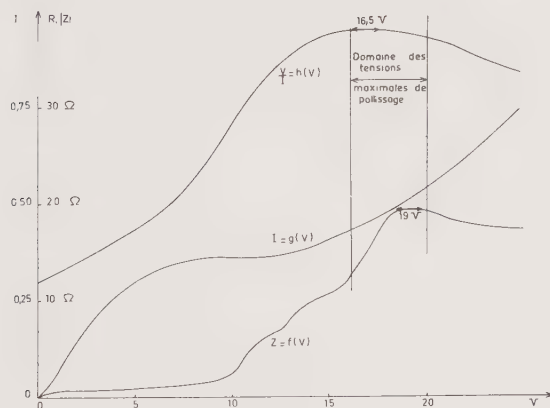
attaque préférentielle de certaines parties de l'échantillon ce qui a pour effet d'accroître la surface $\underline{S}$, donc de diminuer $|Z|$ (chapitre I, A, 3)

élévation de la température au voisinage de l'anode.

Comme dans le cas du cuivre (chapitre I, C, 1) nous avons vérifié que nos résultats sont en accord avec ceux que donnent les méthodes classiques.

La figure 17 permet de comparer les positions des maxima de la courbe classique $\frac{V}{I} = h(V)$ construite point par point à partir de la courbe expérimentale $I = g(V)$ et de la courbe $Z = f(V)$

FIGURE 17



Comparaison des courbes $|Z| = f(V)$, $I = g(V)$ et $\frac{V}{I} = h(V)$

Fonte à 2,5 % C - Bain 800/125

enregistrée en même temps à l'aide de notre appareil. L'échantillon à polir est du fer électrolytique à 99,99 % choisi, à la place de notre alliage habituel, parce qu'il permet mieux d'apprécier, au microscope, la qualité de la surface. La méthode classique donne une tension optimale de 16,5 volts et l'enregistreur d'impédance une tension de 19 volts. La comparaison des états de surface obtenus est très légèrement en faveur de la valeur de 19 volts déterminée à l'aide de l'enregistreur (figures 18 a et b). Il faut cependant noter que le polissage du fer électrolytique peut être effectué de façon correcte dans une bande de tension relativement large.

FIGURE 18



a) Tension : 16 volts



b) Tension : 19 volts

Micrographies optiques de fer électrolytique

Bain d'électrolyse : 800/50

e - Influence de la température

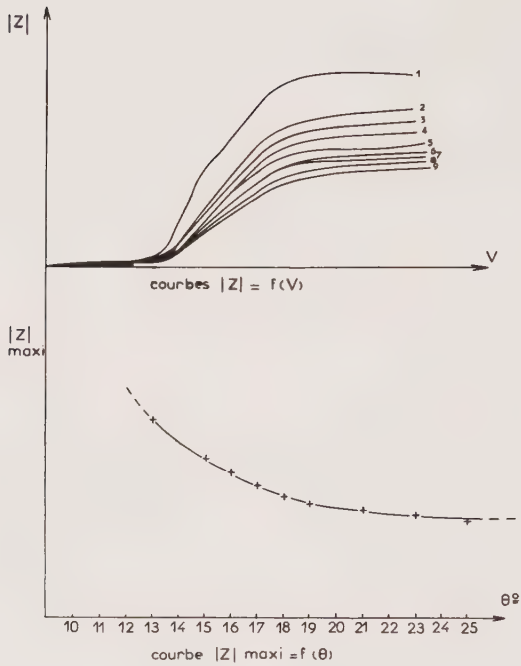
Nous avons effectué une série d'expériences à différentes températures comprises entre 12 et 30°C (figure 19a, b) constaté que $/Z/$ est une fonction qui décroît constamment lorsque la température augmente. Nous nous plaçons couramment à la température de 15°C afin d'éviter de façon sûre la cristallisation des bains acéto-perchloriques. Cependant, dans des cas exceptionnels, nous avons opéré à 13°C.

f - Vieillissement du bain

La durée de chaque expérience d'électrolyse, qui est de l'ordre de quelques minutes, peut suffire pour que l'électrolyte subisse un vieillissement appréciable. Il est donc indispensable d'étudier ce dernier phénomène, ce qui nous permettra d'ailleurs d'interpréter correctement les courbes de variations de $/Z/$ en fonction du temps.

Cette étude a été faite dans le cas de la dissolution d'un échantillon de fer électrolytique, dans un bain contenant 800 cm³ de HCH₃COO et 50 cm³ de HClO₄. Nous enregistrons la courbe $/Z/ = f [V(t)]$ à la vitesse de 7 volts/mn jusqu'à 15 volts en utilisant un bain neuf ; nous effectuons ensuite, pendant 20 minutes, une électrolyse sous une tension constante de 19 V. L'échantillon a été pesé au préalable. Après les 20 minutes d'électrolyse, nous le sortons du bain, le séchons puis le pesons. Nous recommençons ensuite les opérations précédentes pour une nouvelle période d'électrolyse de 20 minutes. Cette expérience est répétée un certain nombre de fois. La figure 20 représente la courbe $/Z/_{\text{max.}} = f(t)$ ainsi obtenue. On voit que $/Z/_{\text{max.}}$ décroît rapidement au cours des premières minutes d'électrolyse, puis plus lentement. La courbe montre qu'un palier est

FIGURE 19



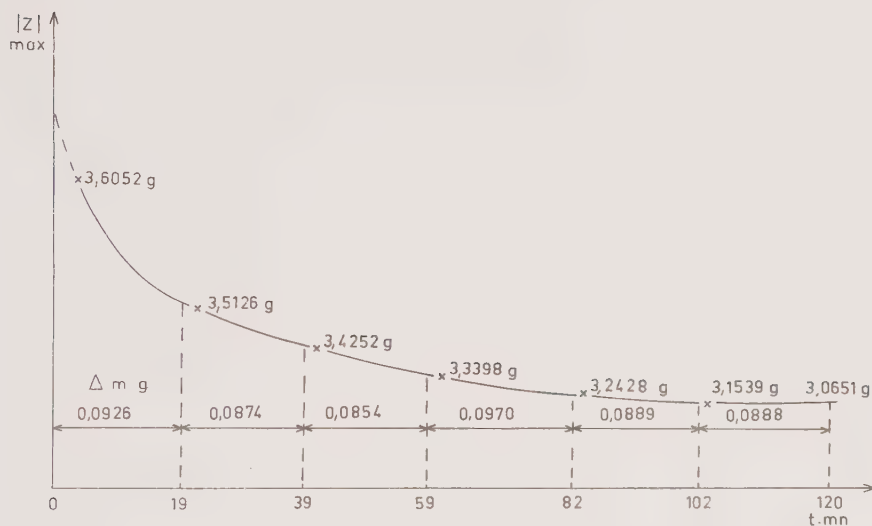
Etude des variations de $|Z|$ avec la température

a) Courbes $|Z| = f(V)$ obtenues à différentes températures

- courbe 1 : 13°C
- courbe 2 : 15°C
- courbe 3 : 16°C
- courbe 4 : 17°C
- courbe 5 : 18°C
- courbe 6 : 19°C
- courbe 7 : 20°C
- courbe 8 : 21°C
- courbe 9 : 25°C

b) Variations de $|Z|_{\max}$ en fonction de la température

FIGURE 20



Vieillissement du bain (800 cc HCH_3COO - 50 cc HClO_4)
sur fer électrolytique - tension de polissage : 19 V

$$|Z|_{\text{max}} = f(t)$$

t : représenté en mn d'électrolyse

pratiquement atteint au bout d'une heure c'est-à-dire qu'un bain légèrement usé est stable. Si l'on observe une décroissance de la courbe $|Z|_{\text{max}} = f(t)$ pour un bain ayant déjà servi pendant plus d'une heure, on peut être assuré qu'elle ne provient pas d'un vieillissement du bain.

A titre d'exemple, on peut calculer la vitesse d'attaque à l'aide des données portées sur la figure 20 et l'on trouve que la masse de fer dissoute pendant les 20 minutes est de 0,0876 g soit 0,00438 g/mn.

Appelons $\underline{l}$, $\underline{L}$ et $\underline{e}$ les trois dimensions de l'échantillon. En période de dissolution uniforme le produit $\underline{l.L}$ est constant. Le volume de l'échantillon est :

$$V = \underline{l.L.e} = \frac{m}{\rho} \quad \text{où } \underline{m} \text{ est la masse de l'échantillon}$$

$$\underline{\rho} \text{ la masse volumique du fer}$$

$$(\rho = 7,8 \text{ g/cm}^3)$$

d'où $m = \underline{l.L.\rho.e}$

posons $\underline{l.L.\rho} = K(\text{constante})$, alors on peut écrire :

$$\Delta m = K. \Delta e$$

et pour notre exemple

$$\Delta e = \frac{0,00438}{K} \quad \text{avec } K = 56,5 \text{ g/cm}$$

$$\Delta e = \frac{0,00438}{K} = \frac{438}{56,5} 10^{-5} \text{ cm/mn}$$

$$\Delta e = \frac{438.10^{-5}}{56,5 \times 60} = 128.10^{-8} \text{ cm/s}$$

Soit

$\Delta e = 128 \overset{\circ}{\text{A}}/\text{s}$

On conçoit qu'avec de telles vitesses de dissolution, il soit nécessaire de peser la lame déjà amincie mécaniquement avant traitement, afin de connaître approximativement la durée de l'attaque.

g - Atténuation progressive des effets d'attaque sélective

Si l'on règle à l'avance la tension d'alimentation à sa valeur optimale et qu'on l'applique brusquement aux bornes de la cuve, on observe qu'il faut un certain temps, de l'ordre de 3 secondes, pour un bain acéto-perchlorique, pour que l'impédance atteigne sa valeur maximale. Cet effet est dû à la lenteur de diffusion au voisinage de l'anode comme le montre nettement l'addition de certaines substances visqueuses comme le glycérol.

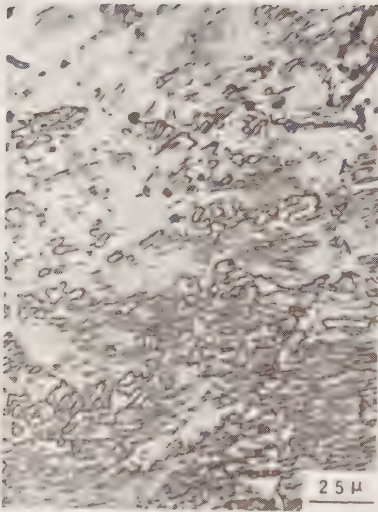
La durée d'électrolyse a donc une influence non négligeable sur les variations de concentration autour de l'anode et l'attaque ne se produit de façon uniforme que lorsque la compacité de la couche d'ions adsorbés est maximale.

Pour mettre ces faits clairement en évidence, nous avons effectué des électrolyses de durées croissantes sur une fonte blanche à 2,5 % C. Après avoir repéré une plage par rapport à trois empreintes de microdureté, l'échantillon a été poli au papier 600 puis électrolysé à 12 V :

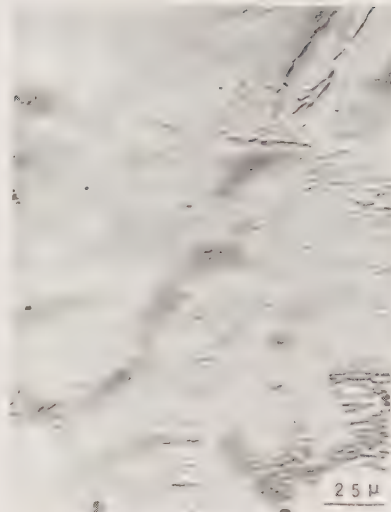
- | | |
|----------------------|---------------------|
| - pendant 1 minute | (micrographie 21 a) |
| - pendant 3 minutes | (" " 21 b) |
| - pendant 7 minutes | (" " 21 c) |
| - pendant 16 minutes | (" " 21 d) |

Il apparaît clairement sur ces micrographies que le relief diminue quand la durée de l'attaque augmente. En fait, nous avons déterminé que, dans ce cas, le temps minimum nécessaire pour obtenir le relief le plus faible possible est de 9 minutes. Nous avons même effectué une attaque de 24 minutes. L'aspect micrographique est le même que sur le cliché 21 d. Cela signifie que, pendant un

FIGURE 21



a) 1 minute



b) 3 minutes



c) 7 minutes



d) 16 minutes

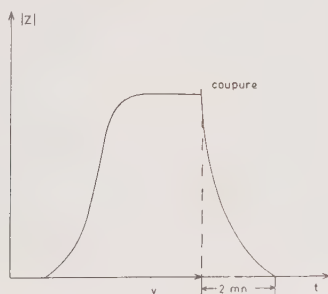
Micrographies optiques d'une fonte à 2,5 % C électrolysée
à 12 V dans un bain 800/12⁵ pendant :

certain temps, il se produit une attaque sélective qui entraîne (cliché 21 a) des différences de relief rendant la mise au point impossible. Lorsqu'on prolonge l'électrolyse, le relief ferrite-cémentite diminue, mais des ondulations subsistent créant des ombres (cliché 21 b). Ensuite ces ondulations disparaissent. Il reste cependant quelques figures d'attaque qui se manifestent par des taches noires sur le cliché 21 c. Enfin, lorsque le temps minimum de l'ordre de 9 minutes est écoulé, l'attaque se poursuit de manière uniforme sur toute la surface (cliché 21 d). Au-delà de ce temps on a un véritable front d'attaque qui progresse uniformément sur toute la surface de l'échantillon.

h - Influence du mode de coupure du courant

Lors de l'enregistrement des courbes $|Z| = f(t)$, nous avons remarqué que l'impédance ne s'annule pas brutalement à l'instant de la coupure. Bien au contraire, nous avons déterminé que le temps mis pour passer de $|Z|_{\max.}$ à zéro est de l'ordre de 2 minutes (figure 22) alors que la tension s'annule en moins de 3 secondes.

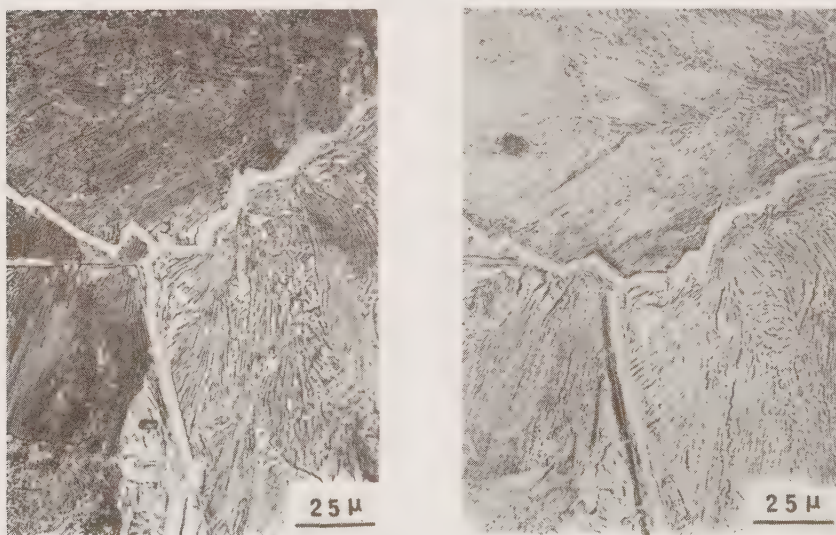
FIGURE 22



Décroissance de $|Z| = f(t)$ à la coupure du courant d'électrolyse

Nous avons observé, par ailleurs, que cette durée de décroissance est inférieure à la durée de destruction totale de la couche visqueuse. L'attaque se poursuit bien qu'aucune différence de potentiel ne soit appliquée aux électrodes. Pour mettre ce phénomène en évidence nous opérons comme précédemment pour repérer une plage, la polir mécaniquement puis électrolytiquement pendant la même durée de 20 minutes. Nous la sortons du bain soit après décharge complète (micrographie 23 a) soit en laissant la tension appliquée (micrographie 23 b). On voit sur ces clichés que le relief est beaucoup plus accusé si l'on a attendu la décharge complète, ce qui prouve bien qu'une attaque moins uniforme se poursuit pendant toute la période de décharge et aggrave le relief de l'échantillon.

FIGURE 23



- a) sorti après décharge complète b) sorti en laissant la tension appliquée

Fonte à 2,5 % C - Bain d'électrolyse 800/125 - tension 12 V

i - Influence de l'état de surface initial de l'échantillon

Nous avons été frappé fréquemment par les difficultés ou même l'impossibilité de mener à bien l'amincissement électrolytique de certains échantillons qui avaient subi soit une attaque chimique profonde soit un usinage ou une abrasion trop grossiers. Ces diverses opérations aggravent le relief de la surface de l'alliage aussi bien au niveau de l'interface ferrite-cémentite qu'au niveau du joint de grain. Nous avons pensé que c'est ce relief exagéré qui, à partir d'un certain stade, ne peut plus être "rattrapé" par l'électrolyse. Nous avons voulu déterminer l'influence de l'état de surface sur la durée minimale d'électrolyse et sur le seuil au-delà duquel l'amincissement ne peut pas être conduit de façon convenable.

Pour cela nous avons choisi un alliage Fe-C à 0,5 % de carbone. Nous avons déterminé la composition optimale du bain d'électrolyse puis la tension de polissage de la manière habituelle.

Nous avons trouvé	{	$\text{HCH}_3\text{CO}_2 \longrightarrow$	800 cm ³
		$\text{HClO}_4 \longrightarrow$	75 cm ³
		tension $\longrightarrow$	13 volts

Nous avons ensuite effectué l'électrolyse sur l'échantillon traité de la manière suivante

- 1 - attaqué chimiquement
- 2 - passé à la rectifieuse
- 3 - au papier abrasif n° 60
- 4 - au papier abrasif n° 180
- 5 - au papier abrasif n° 320

Le tableau suivant donne les résultats que nous avons obtenus dans tous les cas.

Tableau I

Etat de surface	Durée d'électrolyse	Régime d'électrolyse	Résultats
Attaque chimique	20 minutes	13 volts dégagement gazeux important	plaquette brillante. Relief aggravé par rapport au relief initial.
Echantillon rectifié	20 minutes	13 volts dégagement gazeux important	plaquette brillante. Pas d'amélioration sur la profondeur des raies.
Abrasion n° 60	20 minutes	13 volts dégagement gazeux	plaquette brillante. Raies toujours visibles.
Abrasion n° 180	9 minutes	13 volts faible dégagement gazeux	polissage correct. Quelques figures d'attaque peu profondes
Abrasion n° 320	7 minutes	13 volts pas de dégagement gazeux	polissage excellent

On voit que le polissage électrolytique exige une surface initiale exempte de relief exagéré d'attaque chimique ou d'abrasion.

j - Prédominance de l'influence de la structure micrographique sur celle de la composition

Nous avons observé souvent que la composition du bain est identique pour des alliages très différents au point de vue chimique. C'est ainsi par exemple, que nous avons trouvé la même composition du bain perchlorique dans le cas du fer électrolytique et

Tableau II

Numéro de l'échantillon	Traitement thermique	Structure micrographique	Composition optimale du bain	Tension de polissage	Résultats
1	brut de coulée	Lédeburite et amas perlitiques avec fines aiguilles blanches de cémentite proeutectoïde	800/75	15 V	Structure à peine révélée
2	Austénitisé à 1130°C pendant 20 mn. trempé air	Perlite avec aiguilles de cémentite en structure de Widmanstätten	800/125	12 V	Structure à peine révélée (cf figure 21d)
3	Austénitisé à 1130°C pendant 20 mn. trempé huile	Bainite	800/100	9 V	Structure à peine révélée
4	Austénitisé à 1130°C pendant 20 mn. trempé eau salée à -5°C	Martensite et aiguilles de cémentite proeutectoïde	800/100	13 V	La structure de la martensite n'est pas révélée. Seules les aiguilles de cémentite proeutectoïde apparaissent

dans celui d'un alliage fer-aluminium à 34 atomes % d'aluminium (13). Cet alliage se trouve sous la forme de la solution solide a désordonnée dérivée du fer a.

Nous avons cherché à savoir s'il en est de même dans le cas plus compliqué des alliages fer-carbone de type fonte blanche. Nous avons mis le même alliage dans des états de traitements thermiques différents.

Le tableau II montre que les conditions d'électrolyse dépendent beaucoup de la structure micrographique du même alliage.

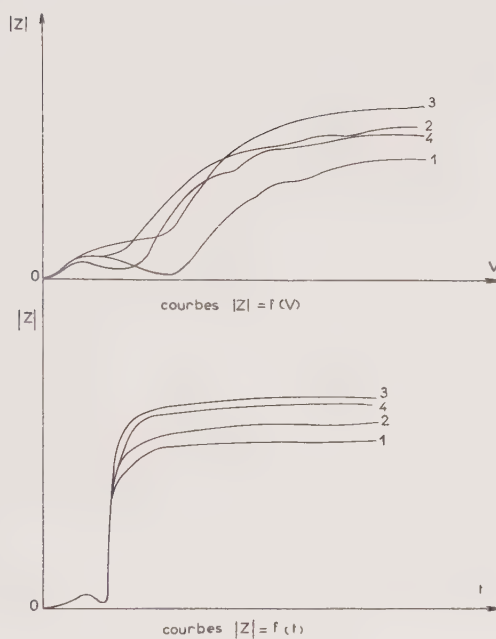
k - Cas des fontes grises

Le problème est très différent dans le cas des fontes grises. Les courbes de la figure 24 permettent de déterminer la composition optimale : 800/35 et la tension optimale : 12 volts, dans le cas d'une fonte à graphite sphéroïdal de Pont-à-Mousson. Cependant, en pratique, nous ne sommes pas parvenu à faire une lame ultra-mince.

Les difficultés que l'on rencontre sont les suivantes :

- les potentiels de dissolution de la matrice et du graphite sont tellement différents que si l'on poussait l'opération, on dissoudrait la matrice sans amincir pratiquement le graphite.
- cette très grande différence de potentiel de dissolution tend à localiser l'attaque à la surface de contact entre la matrice et le graphite. La particule de graphite est déchaussée puis éliminée très facilement.

FIGURE 24



Recherche des conditions optimales d'électrolyse d'une fonte grise à graphite sphéroïdal

a) Recherche de la composition de bain optimale

courbe 1 - 800/25
 courbe 2 - 800/30
 courbe 3 - 800/35
 courbe 4 - 800/40

b) Recherche de la tension optimale de polissage

courbe 1 - 8 V
 courbe 2 - 9 V
 courbe 3 - 10 V
 courbe 4 - 11 V

- de toutes manières, dans le cas des fontes G.S. les sphéroïdes de graphite ont une taille de l'ordre de 50μ ou $5.10^5 \text{ \AA}$ qui est environ 1.000 fois supérieure à l'épaisseur de la lame soit environ $800 \text{ \AA}$. La situation est à peine plus favorable dans le cas du graphite diffus (11) (12).

3 - Résultats pratiques relatifs aux alliages ferreux

Le tableau III rassemble les résultats relatifs aux principaux alliages ferreux que nous avons étudiés.

Tableau III

Echantillon	0°C	Composition bain		Tension de polissage	Observation en micrographie optique
		HCH_3CO_2 (cm3)	HClO_4 (cm3)		
Fer électrolytique	$14^\circ 5$	800	50	19 V	Structure non révélée
Feuillard d'acier (0,06 % C)	$17^\circ 3$	800	50	16 V	Perlite visible aux joints de grains
Acier extra-doux (0,06% C)	15°	800	50	14 V	- id. -
Acier XC 38	$14^\circ 5$	800	60	14 V	- id. -
Fonte perlitique à 1,7 % C	15°	800	100	9 V	Attaque comparable à une attaque au nital à 4 %
Fonte perlitique à 2,5 % C	15°	800	125	12 V	- id. -
Fonte ledeburitique à 5 % C	$15^\circ 5$	800	50	12 V	Structure inégalement révélée
Fer-aluminium (34 % Al)	12°	800	50	9-10 V	Structure non révélée

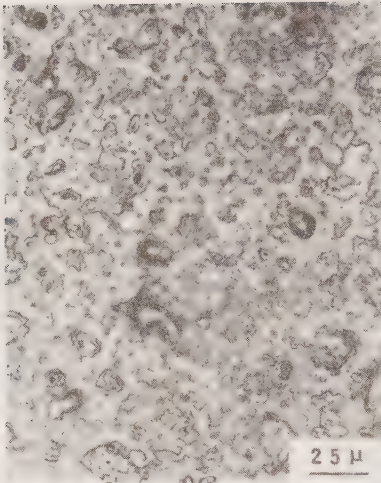
Nous avons vérifié, dans tous les cas, que les conditions trouvées étaient les plus favorables à l'obtention d'une lame mince, c'est-à-dire que les faces de l'échantillon présentaient, au microscope optique, le relief le plus faible possible. Les figures 25a, 25b, 25c, 25d illustrent l'exemple du Fer Armco électrolysé dans des conditions différentes.

Pour chacun des échantillons ainsi traités nous avons obtenu des lames minces observables au microscope électronique (figures 26 à 30).

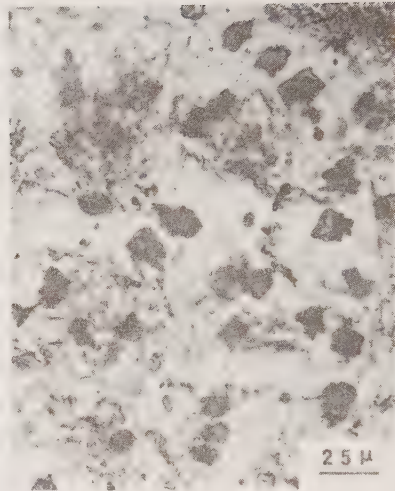
4 - Alliages non ferreux

Un certain nombre de chercheurs du laboratoire nous ont demandé de déterminer les conditions de dissolution électrolytique des alliages dont ils poursuivent actuellement l'étude. Nous citons ici les exemples les plus typiques.

FIGURE 25



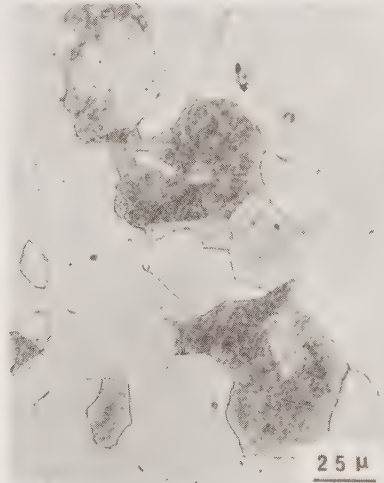
a) Composition du bain incorrecte
(teneur en HClO_4 insuffisante 800/25 -)
tension 18 V



b) Composition du bain correcte (800/50)
tension insuffisante : 7 V



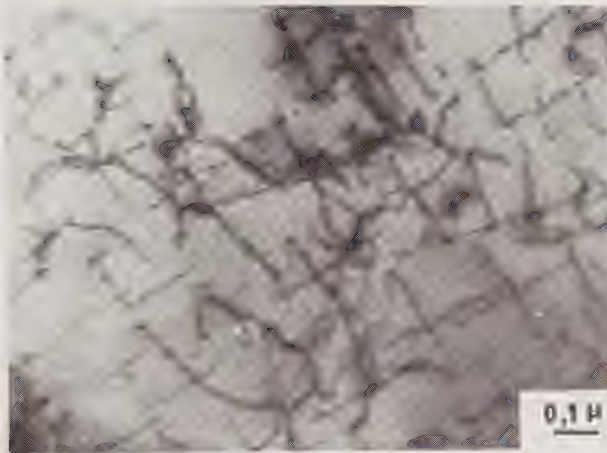
c) Composition du bain correcte (800/50)
tension correcte : 18 V



d) Composition du bain correcte (800/50)
tension exagérée : 25 V

Fer électrolytique

FIGURE 26

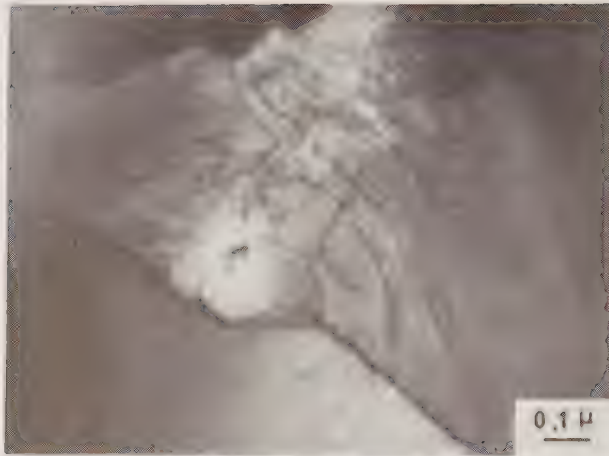


Fer électrolytique (non recristallisé)

Bain 800/50 - température $14^{\circ} 5$ - tension 14V

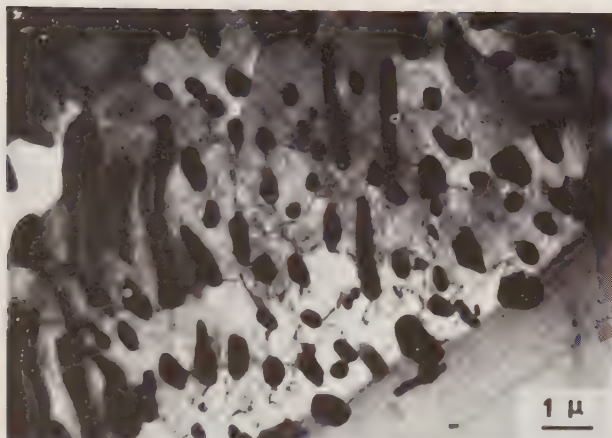
La netteté des dislocations montre la qualité de la lame

FIGURE 27



Acier 0,02 % (feuillard non recristallisé)
Bain 800/90 - température 1500 - tension 8,5V
On distingue la perlite au joint de grain sur
le cliché du bas.

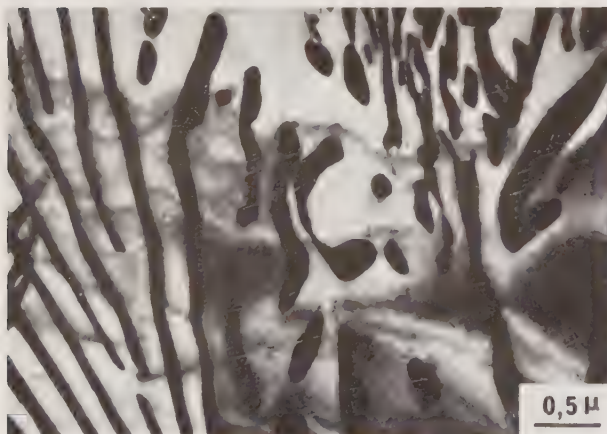
FIGURE 28



a) Acier XC 38

Bain 800/60 - température 15°C - tension 9V

Pearlite coalescée et matrice recristallisée

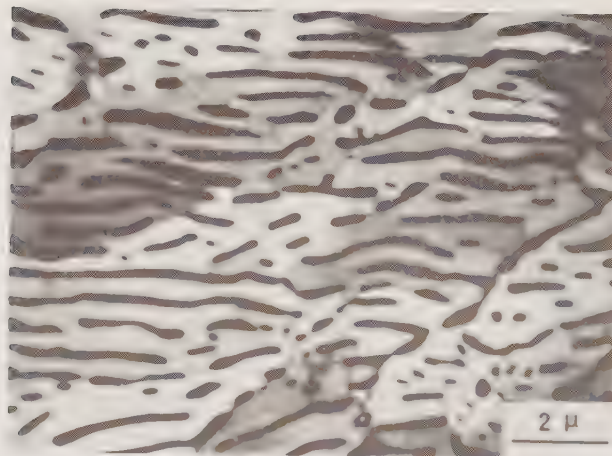


b) Fonte blanche à 1,7 % C (brut de coulée)

Bain 800/100 - température 15°C - tension 9V

A partir de ces teneurs en carbone, l'attaque électrolytique ne peut plus être menée de façon homogène sur les constituants : la cémentite, toujours en relief par rapport à la ferrite, donne ce contraste exagéré.

FIGURE 29

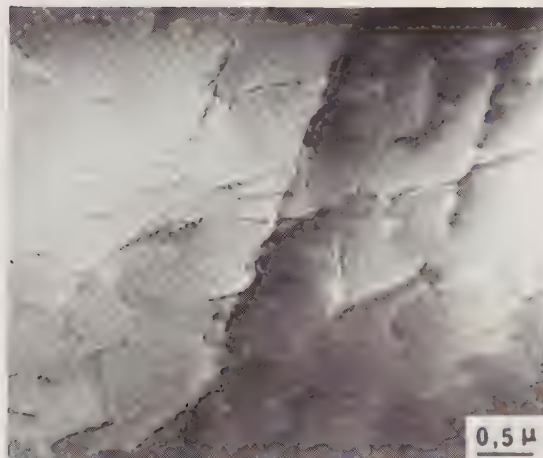


Bain 800/125 - température 15°C - tension 12V

a) Perlite coalescée et matrice recristallisée

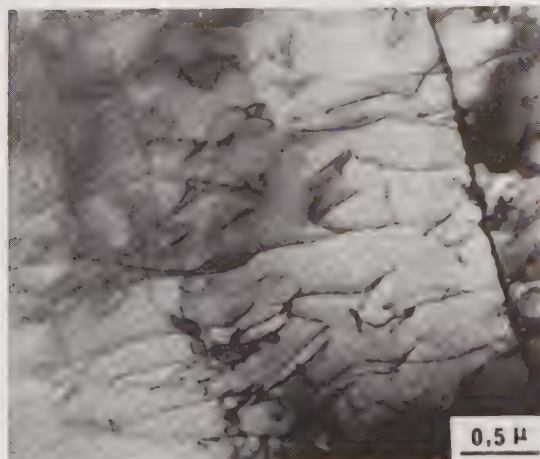


b) On remarque la différence d'aspect entre la cémentite eutectoïde noire et la cémentite secondaire (en bas à gauche) large et transparente.



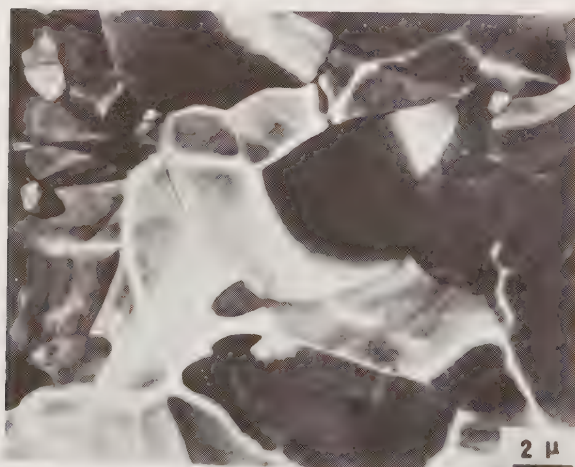
a) Fer-aluminium (15 at. % Al) (Cliché Rim-
linger (13))

Bain 800/50 - température 12°C - ten-
sion 14 V.



b) Fer-aluminium (34,5 at. % Al) (Cliché Rim-
linger (13))

Bain 800/50 - température 12°C - ten-
sion 10 V



Alliage cuivre-palladium à 40 at. % Pa

Bain d'électrolyse : HCH_3CO_2 800 cc

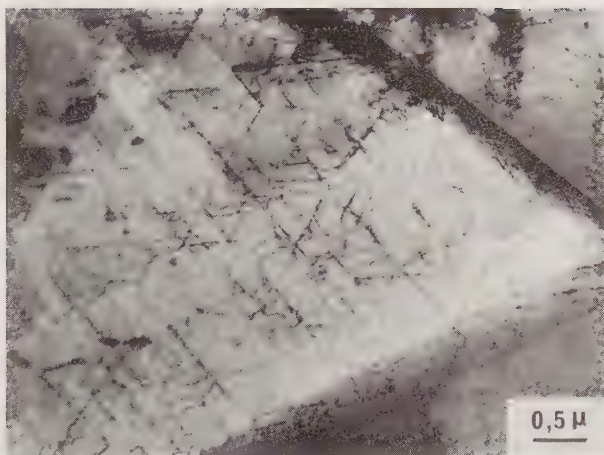
HClO_4 75 cc

tension d'électrolyse : 14 V

Le polissage est remarquable (Clichés Soutter (14))

G = $\times 20.000$

FIGURE 32



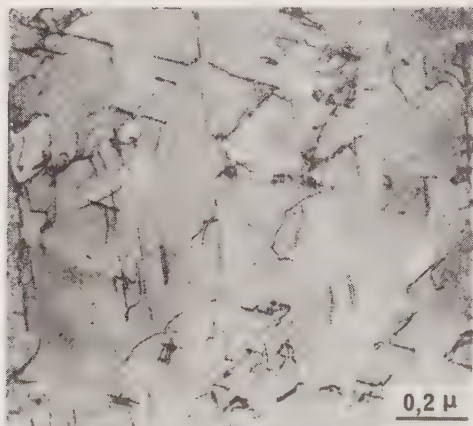
Alliages Ni-Cr-Nb (Clichés A. ROYER (15))

Ni : 80 %

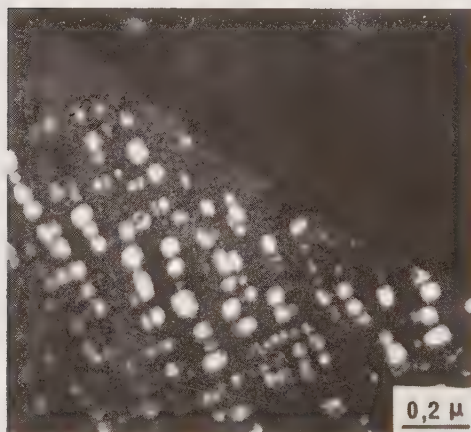
Cr : 16 %

Nb : 4 %

Bain 800/75 - température 12°C - tension : 15 V



a) Ni-Al 85/15 at. % homogénéisé à 1300°C sous vide (10^{-5} Hg) trempé à l'eau puis revenu à 700°C pendant 5 minutes



b) Le même que ci-dessus mais revenu 42 heures à 700°C, fond noir de Bragg montrant les précipités.

Bain d'électrolyse

Ether monobutylique de l'éthylène	: 800 cc
Acide perchlorique	: 60 cc
tension d'électrolyse	: 12 V
température	: 14°C

(Clichés A. ROYER (16))

CHAPITRE II

ETUDE, PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE, DE LA MORPHOLOGIE DE LA PERLITE OBTENUE A PARTIR D'AUSTENITE SATUREE

A - ELABORATION ET TRAITEMENTS THERMIQUES DES ALLIAGES

Toutes nos études ont porté sur des alliages élaborés au four à induction sous vide à partir de fer ex-carbonyle et de carbone de pureté spectrographique.

Le fer ex-carbonyle ONIA (C.N.S.I. 450) dont nous sommes parti contient :

C = 0,040 %

N₂ = 0,022 %

O₂ = 0,22 %

Le mélange de poudres de fer et de carbone est fritté à froid à la machine Amsler de 20 tonnes pour régulariser la fusion et limiter les pertes en carbone. La charge d'un kilogramme environ

est alors fondue au four à induction Balzers sous un vide de 5.10^{-3} torrs environ, dans un creuset en pisé de Péchiney HF. BS composé de 70 % d'alumine, 29 % de magnésie, 0,5 % de silice et 0,5 % de chaux. Lorsque la fusion est terminée, la charge est coulée dans une lingotière. Au début de notre travail, nous avons utilisé une lingotière cylindrique de 35 mm de diamètre et de 150 mm de hauteur. Par la suite, nous avons préféré une lingotière parallélépipédique de $150 \times 20 \times 25 \text{ mm}^3$ avec laquelle le démoulage est plus facile.

Le lingot est coupé à la tronçonneuse sous jet d'eau. Chaque plaquette est amincie à la rectifieuse jusqu'à 0,7 mm d'épaisseur. Des plaquettes plus minces se gauchiraient au cours de la trempe. Puis elle est placée dans un tube de quartz sous vide primaire pour l'austénitisation qui est effectuée à une température qui dépend de la teneur en carbone mais reste évidemment comprise entre 900 et 1130°C. Après ce maintien isotherme, elle est refroidie à une vitesse convenablement choisie. L'échantillon est alors prêt à être aminci en vue de son observation au microscope électronique. Dans ce but on effectue les opérations suivantes :

- Rectification sur les deux faces de l'échantillon qui amène la lame d'une épaisseur de 0,70 mm à 0,50 mm environ. Cette dernière valeur constitue la limite d'adhérence par attraction magnétique sur la table de la machine.

- Amincissement sous jet d'eau à la polisseuse à plateaux rotatifs à l'aide de papiers abrasifs paraffinés (Wetordry Tri-M-ite au carbure de silicium). La plaquette est collée à l'aide de picéine sur un porte-objet bien plat. Elle est retournée fréquemment. Au fur et à mesure que son épaisseur diminue, on utilise un abrasif de plus en plus fin (numéros de 100 à 600). Lorsque les bords

de l'échantillon commencent à se soulever, on arrête le traitement mécanique. Si ce dernier a été correctement mené, la lame présente une épaisseur uniforme de 0,05 mm et on peut passer directement à l'électrolyse.

Si l'épaisseur de la lame est irrégulière, il est nécessaire de procéder avant l'électrolyse à un amincissement chimique. On utilise un bain contenant 8 g. d'acide oxalique, 5 cc d'acide sulfurique concentré, 100 cc d'eau oxygénée à 110 volumes et 100 cc d'eau distillée (17). On procède à cette opération en soumettant l'échantillon à des immersions de 10 secondes environ suivies d'un rinçage dans un courant d'eau. L'épaisseur de la plaquette est contrôlée après chaque rinçage car l'attaque chimique est rapide. Elle présente d'ailleurs l'inconvénient de révéler la structure en créant un relief excessif; aussi est-il nécessaire de procéder à un polissage au papier abrasif fin qui élimine ce relief afin que les conditions relatives à la qualité de l'état de surface initial dont nous avons parlé au chapitre I, paragraphe C, i, soient parfaitement remplies.

Le tableau IV donne la nomenclature des échantillons ainsi que les traitements qu'ils ont subis.

B - EXAMEN DE LA PERLITE EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

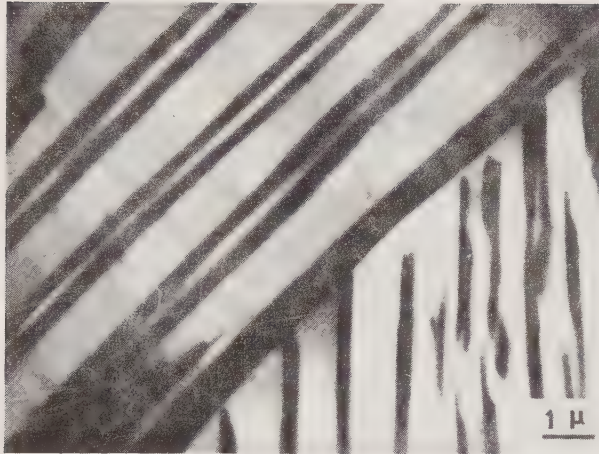
1 - Description et interprétation de l'aspect des lamelles de cémentite

Le cliché de la figure 34 montre deux plages contigües de perlite qui s'est formée dans deux grains différents d'austénite. L'aspect des lamelles de cémentite varie brusquement lorsque l'on

TABLEAU IV

N° de échant.	Composition en % C	Température d'austénitisation °C.20 mn.	Traitement thermique et vitesse approximative de refroidissement en °C.s ⁻¹
1	0,4	900	Refroidi dans le tube hors du four d'austénitisation (1°s ⁻¹ environ)
2	0,8	900	Refroidi dans le tube hors du four (1° s ⁻¹ environ)
3	1,2	1130	Refroidi dans le tube hors du four (1° s ⁻¹ environ)
4	2,5	-	Brut de coulée
5	2,5	1130	3 minutes dans un bain de plomb à 596°C puis trempé eau.
6	2,5	1130	Refroidi dans le tube dans le four (0,1°s ⁻¹ environ)
7	2,5	1130	Refroidi dans le tube hors du four (1° s ⁻¹ environ)
8	2,5	1130	Trempé air calme (10° s ⁻¹ environ)
9	2,5	1130	Trempé courant argon (50° s ⁻¹ environ)
10	2,5	1130	Trempé azote liquide (80° s ⁻¹ environ)
11	2,5	1130	Trempé huile (150° s ⁻¹ environ)

FIGURE 34



Micrographie électronique d'une fonte blanche à 2,5 % de carbone, montrant deux directions de perlite, et deux aspects caractéristiques de la cémentite :

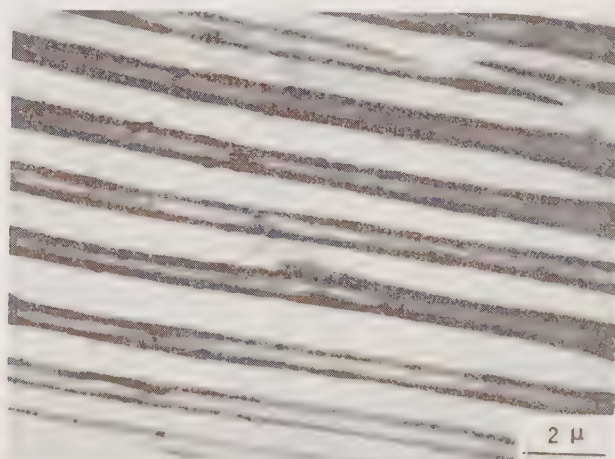
- en haut à gauche, les lamelles paraissent dédoublées
- en bas à droite, elles sont plus étroites sans zone claire.

passé d'une plage à l'autre. Dans la région située en haut et à gauche de ce cliché, les lamelles de cémentite paraissent dédoublées, alors que dans la région située en bas et à droite, elles sont plus étroites et ne présentent plus de zone centrale claire.

Nous avons pensé que cette différence d'aspects est liée à la différence d'orientation entre les cristaux d'austénite dans lesquels la perlite s'est formée. Afin de vérifier cette interprétation, nous avons observé la même plage de perlite en faisant varier l'incidence du faisceau d'électrons d'environ 20° (figure 35a et 35b).

FIGURE 35

Micrographie électronique de la même plage de perlite sous deux inclinaisons différentes du faisceau électronique :



a) platine à $+ 10^\circ$



b) platine à $- 10^\circ$

On remarque la disparition de la zone centrale claire sur le cliché du bas, ainsi que l'élargissement des plages ferritiques.

Si l'on utilise le microscope Philips EM 200 (1966) dont la platine porte-objet peut être soumise à une rotation d'axe vertical, on constate que cet effet de dédoublement des lamelles de cémentite est maximal lorsque celles-ci sont parallèles à l'axe horizontal de basculement du porte-objet.

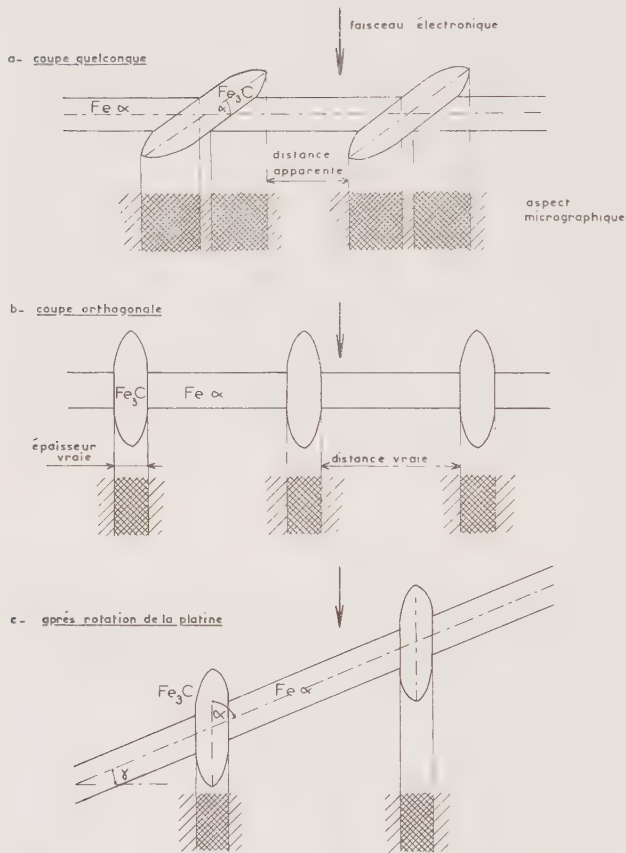
Lorsqu'on emploie le microscope OPL Meudon IB (1958) dont la platine n'est pas orientable autour de l'axe optique du microscope, on ne peut faire la même expérience que si, par hasard, la condition de parallélisme des lamelles à l'axe horizontal de basculement est remplie.

On voit que ce mouvement fait apparaître (figure 35a) ou disparaître (figure 35b) la zone centrale claire des lamelles de cémentite. Il faut noter que la distance apparente entre lamelles de cémentite est maximale lorsque les lamelles ne sont pas dédoublées (figure 35b).

Nous interprétons ces observations de la manière suivante : l'inclinaison des lamelles de cémentite par rapport à la surface de la matrice ferritique varie d'un amas de perlite à l'autre.

La figure 36 permet de comprendre toutes les conséquences que ce fait entraîne pour l'absorption du faisceau d'électrons. Lorsqu'une lamelle de cémentite est oblique par rapport à la direction du faisceau d'électrons, elle apparaît anormalement épaisse et l'interdistance des lamelles est diminuée (figure 36a). Le faisceau d'électrons traverse une importante zone de ferrite dans les régions marginales alors qu'il ne traverse que de la cémentite au centre. Il est donc beaucoup plus fortement absorbé vers les bords de la lamelle que dans la région centrale. Si, ce qui est un cas assez rare, le faisceau d'électrons était rigoureusement parallèle

FIGURE 36



Coupes schématiques d'une lame de perlite et aspects micrographiques correspondants

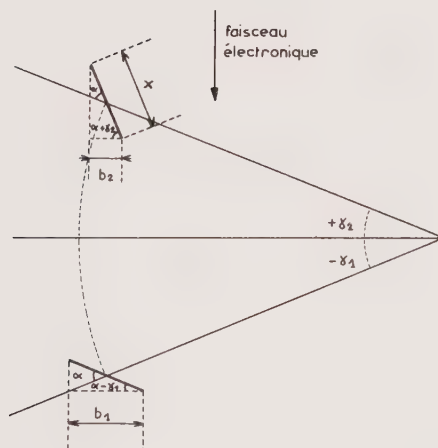
- a) coupe quelconque
- b) coupe orthogonale
- c) basculement de la lame pour connaître les mesures vraies de l'épaisseur des lamelles de cémentite et de leur interdistance.

aux lamelles de cémentite (figure 36b), on observerait l'épaisseur vraie de ces lamelles et également leur véritable écartement. Elles seraient uniformément sombres.

La figure 36c montre comment il est possible de retrouver ces valeurs vraies ainsi que l'aspect normal des lamelles en faisant pivoter la préparation d'un certain angle γ . On obtient alors sensiblement l'aspect de la figure 35b.

2 - Détermination de l'épaisseur vraie e des lamelles de cémentite et de leur interdistance vraie i

FIGURE 37



Détermination de l'angle α entre la lamelle de cémentite et la matrice ferritique par basculement du porte-objet

La grandeur que l'on peut calculer en premier lieu est l'angle a que fait la lamelle de cémentite avec la surface libre de la matrice ferritique. Les autres paramètres sont faciles à déterminer à partir de cette donnée.

Pour simplifier le calcul, nous supposons que l'épaisseur e d'une lamelle de cémentite est négligeable par rapport à sa longueur x.

Nous désignons par γ_1 et γ_2 les angles de rotation de la platine de part et d'autre de sa position initiale.

On peut écrire :

$$\begin{cases} b_1 = x \cos (a - \gamma_1) \\ b_2 = x \cos (a + \gamma_2) \end{cases}$$

De ces expressions on élimine x ce qui fait :

$$\frac{b_1}{b_2} = \frac{\cos a \cos \gamma_1 + \sin a \sin \gamma_1}{\cos a \cos \gamma_2 + \sin a \sin \gamma_2}$$

et, toutes réductions faites :

$$\operatorname{tg} a = \frac{b_1 \cos \gamma_2 - b_2 \cos \gamma_1}{b_1 \sin \gamma_2 + b_2 \sin \gamma_1} \quad (\text{II}, 1)$$

Cette expression devient particulièrement simple dans le cas où

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$$

$$\operatorname{tg} a = \frac{b_1 - b_2}{b_1 + b_2} \cot \gamma \quad (\text{II}, 2)$$

On suppose, aussi bien pour la matrice que pour le précipité, que leurs surfaces libres sont parfaitement planes et parallèles. On adopte, un peu arbitrairement, pour les terminaisons des lamelles,

une forme ogivale décrite dans les ouvrages classiques (18). Ces approximations sont justifiées par le fait qu'à très fort grossissement et par suite de la diffusion du faisceau électronique sur les bords des lamelles de cémentite, la forme géométrique précise de ces dernières ne peut pas être déterminée.

C'est cette schématisation qui conduit à la figure 38. Toutes les grandeurs intéressantes sont indiquées sur cette figure. Ces grandeurs sont liées par les équations :

$$i_v = \frac{i_a}{\cos(a - \gamma_2)} \quad (\text{II,3 voir schéma 2})$$

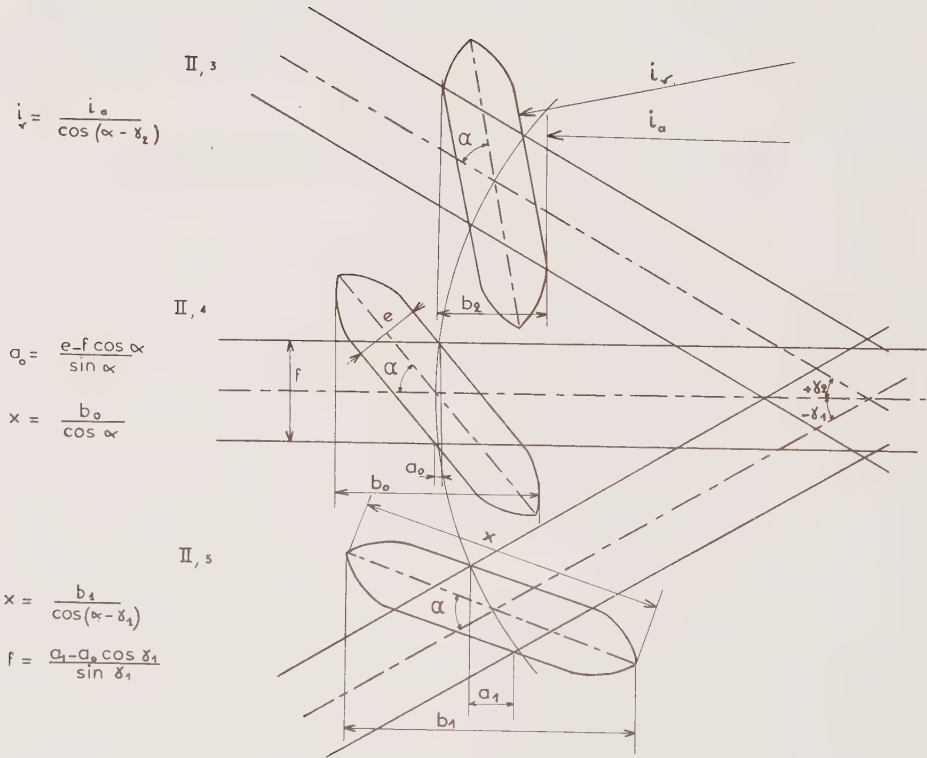
$$\left\{ \begin{array}{l} a_0 = \frac{e - f \cos a}{\sin a} \\ x = \frac{b_0}{\cos a} \end{array} \right. \quad (\text{II,4 voir schéma 0})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x = \frac{b_1}{\cos(a - \gamma_1)} \\ f = \frac{a_1 - a_0 \cos \gamma_1}{\sin \gamma_1} \end{array} \right. \quad (\text{II,5 voir schéma 1})$$

Sur la figure 38 nous nous sommes placés en effet dans les cas les plus favorables à la définition correcte et à la mesure de ces grandeurs.

En pratique, les mesures de l'interdistance $\underline{i_v}$ des lamelles, de l'épaisseur de la matrice $\underline{f}$, de la longueur $\underline{x}$ des lamelles et de leur épaisseur $\underline{e}$ se présentent de façon extrêmement différentes. Les mesures de l'interdistance $\underline{i}$ des lamelles et de l'épaisseur $\underline{f}$ de la matrice n'entraînent aucune difficulté particulière. Par contre, la détermination de la longueur $\underline{x}$ de la lamelle

FIGURE 38



Représentation schématique d'une coupe de la lame mince définissant les principales grandeurs et les équations permettant de les calculer

et de l'épaisseur $\underline{e}$ dépend essentiellement de l'orientation de cette lamelle par rapport à la surface libre de la matrice. Il est évident que l'orientation la plus favorable à la mesure directe de $\underline{x}$ serait que la lamelle soit parallèle à la surface libre de la matrice et l'orientation la meilleure pour mesurer directement $\underline{e}$ est que la lamelle soit normale au plan de la matrice.

Les possibilités relativement limitées de rotation des deux microscopes que nous avons pu utiliser ont compliqué un peu notre technique de mesure. Le microscope OPL Meudon IB(1958) nous permettait de faire varier l'inclinaison de l'objet entre $- 10$ et $+ 10$ degrés. Le microscope Philips EM 200 (1966) comprend, dans son équipement normal, une platine inclinable de $- 30$ à $+ 30$. C'est la raison pour laquelle nous avons dû effectuer les déterminations de $\underline{x}$ et surtout de $\underline{e}$, beaucoup plus petit, donc plus difficile à mesurer correctement, dans des conditions qui diffèrent selon la valeur de l'angle $\underline{\alpha}$ d'inclinaison des lamelles par rapport à la surface libre de la matrice ferritique. La discussion qui suit est faite en supposant que l'on utilise la platine inclinable entre $- 30$ et $+ 30^\circ$ du microscope Philips EM 200 (1966).

$$\text{La détermination de } x = \frac{b_1}{\cos(\underline{\alpha} - \gamma_1)} \quad (\text{schéma 1})$$

n'est vraiment correcte que lorsque $\underline{\alpha} - \gamma_1$ est inférieur à 30° environ. On choisira donc l'inclinaison $\underline{\gamma}_1$ pour laquelle la largeur apparente $\underline{b}_1$ de la lamelle de cémentite est la plus grande.

Il en est de même pour la détermination de $\underline{e}$ par lecture directe : elle est possible lorsque $\underline{\alpha}$ est supérieure à 60° .

A l'opposé, lorsque $\underline{\alpha}$ est inférieur à 30° , on calcule $\underline{e}$ à partir de $\underline{a}_1$ et $\underline{a}_0$.

Pour cela on utilise les formules II,5 et II,4. On peut cependant être gêné dans la mesure précise de $\underline{x}$ par une superposition des bords des lamelles que l'on observe, par exemple, sur la figure 39c.

- lorsque α est compris entre 30 et 60°, on est obligé de faire une approximation qui se rattache, selon la valeur de $\underline{a}$, à l'un ou à l'autre des cas précédents :

- si α est compris entre 45 et 60°, on fait la mesure directe de $\underline{b}_2$ (schéma 2) et l'on passe de $\underline{b}_2$ à $\underline{e}$ par interpolation linéaire : pour $\alpha = 60^\circ$ le rapport $\frac{\underline{b}_2}{\underline{e}}$ est égal à 1 ; pour $\alpha = 45^\circ$
 $\frac{\underline{b}_2}{\underline{e}} \approx \frac{2}{3}$.

- si α est compris entre 30 et 45°, on utilise les relations II,5 (schéma 1) et II,4 (schéma 0). C'est dans ce cas que l'incertitude est la plus grande puisqu'il n'y a pas de relation directe entre $\underline{x}$ et $\underline{e}$. Nous traitons cependant un peu plus loin un exemple pris dans ce cas particulièrement défavorable (figure 39).

Naturellement, chaque fois que cela est possible, nous choisissons les plages sur lesquelles nous effectuons les mesures de manière à nous placer dans le cas le plus favorable.

C - INFLUENCE DES CONDITIONS DE REFROIDISSEMENT DE L'AUSTENITE SUR LA MORPHOLOGIE DE LA PERLITE

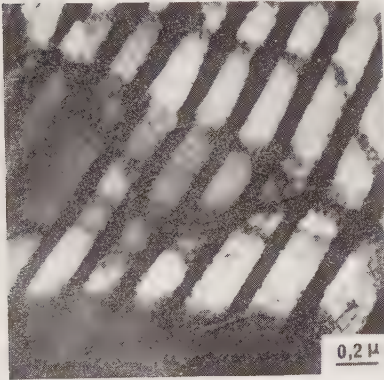
1 - Conditions de refroidissement des alliages

Nous avons étudié d'une part l'alliage brut de coulée dont nous ne connaissons pas la vitesse de refroidissement, d'autre

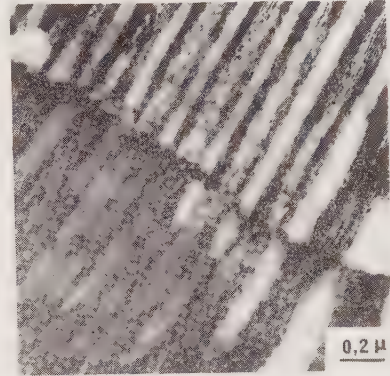
FIGURE 39

Acier à 1,2 % de carbone (échantillon n° 3)

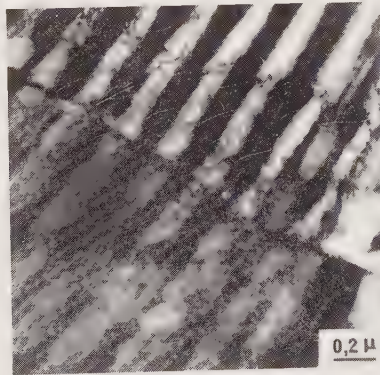
Micrographies électroniques de la même plage de perlite sous des inclinaisons différentes du faisceau électronique



a) $\gamma = + 30^\circ$



b) $\gamma = 0$



c) $\gamma = - 15^\circ$

Les longueurs lues sur les clichés ($G = \times 70.000$) et l'application des relations II,3 - II,4 et II,5 permettent de calculer

$$\begin{array}{lll} a = 39^\circ & e = 350 \text{ \AA} & i = 1350 \text{ \AA} \\ x = 1820 \text{ \AA} & f = 800 \text{ \AA} & \end{array}$$

part des alliages refroidis dans le four à environ $0,1^{\circ}\text{C/s}$, hors du four refroidis à une vitesse d'environ 1°C/s , puis des alliages trempés à l'air (10°C/s), trempés dans un courant d'argon (50°C/s), trempés dans l'azote liquide (80°C/s) et trempé à l'huile (150°C/s). Dans ce dernier cas, nous avons observé une structure nettement bainitique. Nous avons donc bien exploré la totalité du domaine de refroidissement correspondant à la formation de la perlite.

2 - Influence des conditions de refroidissement sur l'aspect de la perlite

La structure de la perlite contenue dans l'alliage brut de coulée est extrêmement tourmentée : les lamelles de cémentite sont courtes, courbées et orientées au hasard c'est-à-dire sans influence décelable de l'orientation de l'austénite-mère. Il faut bien noter qu'il s'agit ici seulement d'une observation microscopique portant sur les formes extérieures et absolument pas sur les orientations des réseaux cristallins.

Nous avons observé, par ailleurs, que plus le refroidissement est rapide et plus la structure de la perlite est fine et régulière. Dès une vitesse de refroidissement de 50°C/s , la perlite est trop fine pour être résolue au microscope optique.

L'orientation des lamelles de cémentite est la même dans la totalité de chaque ancien grain d'austénite. Au contraire, pour les faibles vitesses de refroidissement, on retrouve une structure irrégulière et tourmentée qui rappelle un peu celle de l'alliage brut de coulée. Ce dernier alliage se classe, de ce point de vue, avec des alliages refroidis très lentement. Les résultats des mesures de l'épaisseur e des lamelles et de l'intervalle interlamellaire i amènent à la même conclusion.

3 - Influence de la vitesse de refroidissement sur l'épaisseur e et l'interdistance i des lamelles de cémentite eutectoïde

Les résultats de nos mesures sont condensés dans le tableau V. On voit que l'épaisseur e des lamelles et leur interdistance i diminuent rapidement lorsque la vitesse de refroidissement augmente.

D'autre part, le rapport $\frac{i}{e}$ que l'on peut confondre avec le rapport $\frac{\text{ferrite}}{\text{cémentite}}$ est constant aux erreurs d'expérience près. Il est bien de l'ordre de grandeur de la valeur idéale $\frac{i}{e} = 7$ que l'on obtient en admettant que la composition eutectoïde est de 0,8 % C en poids (19).

Le microscope électronique permet donc bien d'observer de façon correcte la structure lamellaire de la perlite. On sait que même lorsque l'espacement des lamelles est assez grand pour que la structure soit résolue au microscope optique, on obtient un rapport $\frac{\text{ferrite}}{\text{cémentite}}$ beaucoup trop faible parce qu'il est faussé par des effets d'ombre et de forme de la terminaison des lamelles. La morphologie de la perlite avait été étudiée jusqu'ici soit par microscopie optique (20), soit par microscopie électronique sur répliques simples (21) (22) (23). Cependant, tous ces travaux ont traité de perlite obtenue en condition isotherme et le paramètre qui définit ses conditions de formation est la température de maintien isotherme. Nous avons étudié, au contraire, la perlite de refroidissement continu car, dans le cas de nos alliages fer-carbone élaborés sous vide à partir d'éléments purs, la perlite coalesce et est fortement remaniée en condition isotherme.

D'autre part, la technique des répliques est rendue très délicate par le fait qu'elle ne peut pas rendre compte de l'inclinaison du faisceau par rapport aux lamelles. Mehl et Hagel (21),

TABLEAU V

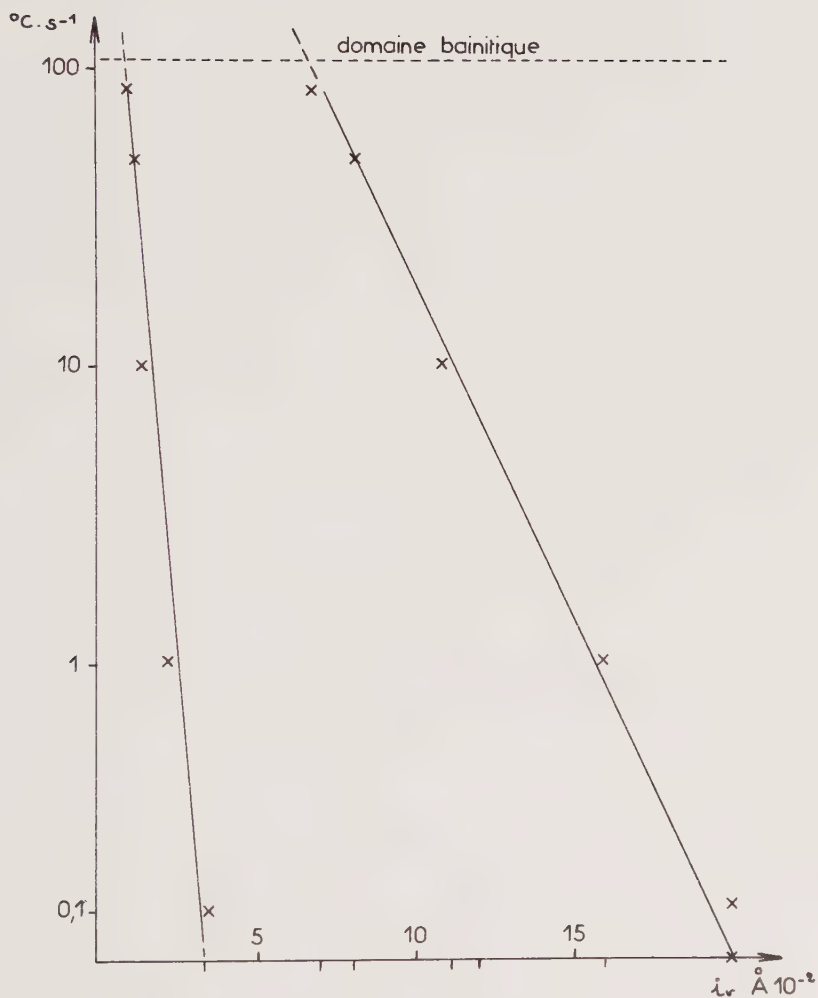
N° de l'échan- tillon	Traitement thermique	Vitesse de refroidis. °C s-1	$\frac{i}{v}$ A	$\frac{e}{A}$	$\frac{i}{e}$
4	Brut de coulée		$25 \cdot 10^2$	$4,1 \cdot 10^2$	6,1
6	Refroidi dans le tube dans le four	0,1	$20 \cdot 10^2$	$3,3 \cdot 10^2$	6,08
7	Refroidi dans le tube hors du four	1	$16,6 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^2$	6,8
8	Trempé air	10	$11,1 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^2$	6,5
9	Trempé courant argon	50	$8,3 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^2$	6,4
10	Trempé azo- te liquide	80	$6,7 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$	6

Brown et Ridley (22), Brooks et Stansburry (23) ont essayé d'éviter cette difficulté en utilisant un calcul statistique qui établit une relation entre l'interdistance vraie et la plus petite interdistance observée.

La technique des lames minces permet de s'affranchir totalement de ces difficultés.

En particulier, grâce aux résultats que nous avons donnés au tableau V, nous avons pu tracer, malgré l'imprécision sur les vitesses de refroidissement $\underline{V}$ et sur les mesures des grandeurs $\underline{e}$ et $\underline{i}$, des courbes de $\underline{e}$ et de $\underline{i}$ en fonction de $\underline{V}$ qui sont linéarisables en coordonnées semi-logarithmiques $\log V$, $\underline{e}$ ou $\underline{i}$ (figure 40).

FIGURE 40



Représentation des droites $i_r = f(\text{Log} V)$ et $e = g(\text{Log} V)$, (V représentant la vitesse de refroidissement en degrés centigrades par seconde).

CHAPITRE III

RELATIONS D'ORIENTATION ENTRE LA CEMENTITE ET LA FERRITE DANS LA PERLITE FORMEE A PARTIR D'AUSTENITE SATUREE

A - RELATIONS D'ORIENTATION CLASSIQUES ETABLIES DANS LE CAS DES ACIERS

De l'ensemble des travaux qui traitent ce problème, ressort l'existence de deux types d'orientations (24) à (33) que nous appellerons par la suite orientations A et B.

Description de l'orientation A (24 à 28)

Ramenée aux trois plans de référence de la cémentite c, elle s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} (100)_c \quad // \quad (0\bar{1}1)_a \\ (010)_c \quad // \quad (111)_a \\ (001)_c \quad // \quad (2\bar{1}\bar{1})_a \end{array} \right.$$

Son stéréogramme simplifié est représenté sur la figure 41 et son stéréogramme complété sur la figure 42

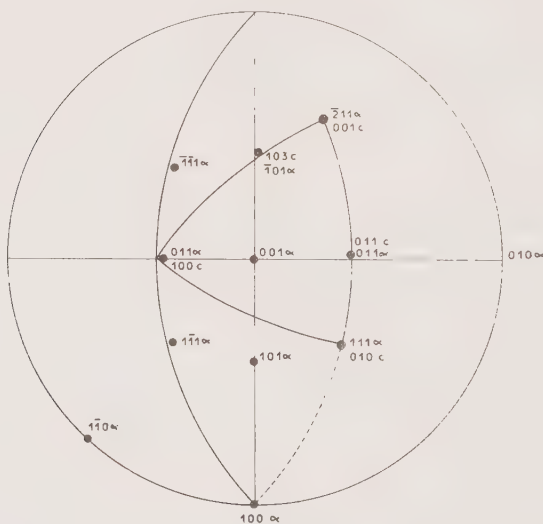
Description de l'orientation B (29) à (31)

Ramenée également aux plans de référence de la cémentite, la relation B s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} (100)_c // (\bar{1}3\bar{1})_a \\ (010)_c // (\bar{5}, 4, 17)_a \\ (001)_c // (521)_a \end{array} \right.$$

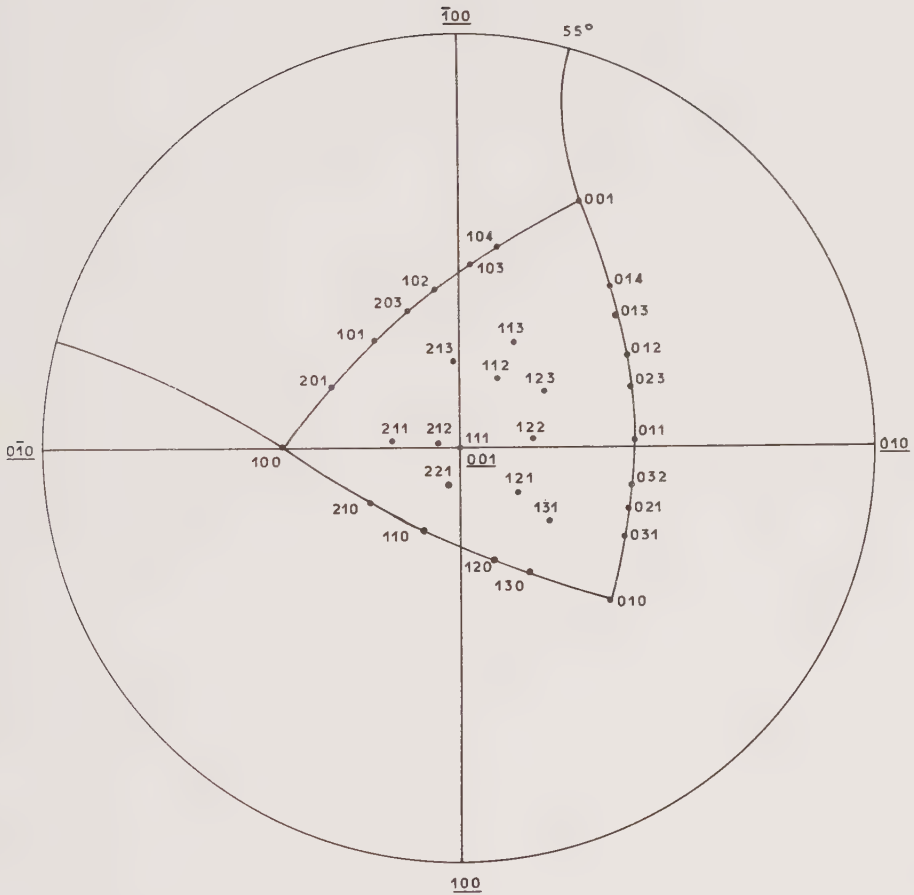
Pitsch (30) remarque que $(\bar{5}, 4, 17)_a$ a une direction très voisine

FIGURE 41



Stereogramme simplifié illustrant les relations de la cémentite (c) et de la ferrite (a) d'après Andrews (23).

FIGURE 42



Stéréogramme donnant les pôles de la ferrite α en relation avec les pôles de la cémentite, en accord avec les relations d'orientation A

$$\left\{ \begin{array}{l} (100)_c // (01\bar{1})_a \\ (010)_c // (111)_a \\ (001)_c // (\bar{2}11)_a \end{array} \right.$$

de $(\bar{1}13)_a$ et l'écrit, par rapport à ce nouveau plan.

$$\left\{ \begin{array}{l} (100)_c \text{ à } 2^\circ 6 \text{ de } (13\bar{1})_a \\ (010)_c \text{ à } 2^\circ 6 \text{ de } (113)_a \\ (001)_c // (5\bar{2}\bar{1})_a \end{array} \right.$$

La figure 43 représente le stéréogramme de cette orientation

Etude expérimentale des alliages fer-carbone purs contenant jusqu'à 1,2 % C

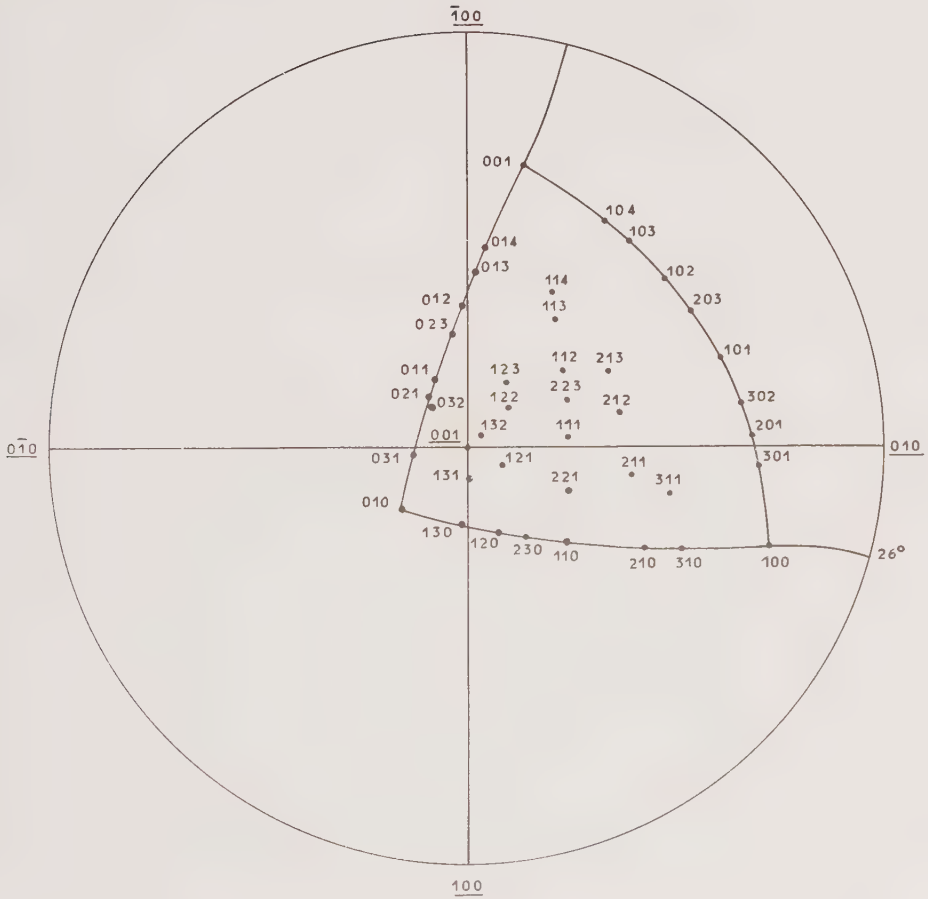
Comme les relations d'orientation précédentes avaient été établies sur des aciers contenant beaucoup d'autres éléments que le fer et le carbone et qu'en outre, dans certains cas, elles ont été mises en évidence sur des cémentites de vieillissement, nous avons voulu nous assurer qu'elles sont valables dans le cas de perlites formées dans des alliages fer-carbone purs à 0,4, 0,8 et 1,2 % de carbone.

Les clichés ont été effectués à l'aide du microscope O.P.L. (1958) sous une tension de 100 kV en utilisant un diaphragme de 100 microns. Nous avons choisi des plages dans lesquelles on observait à la fois la ferrite et la cémentite. Chaque fois que cela était possible, nous opérons sur des régions dans lesquelles les lamelles étaient régulières.

Alliage à 0,4 % C (Tableau IV)

L'austénitisation est effectuée à 900°C pendant 20 minutes. L'alliage est ensuite refroidi sous vide dans le tube hors du four (chapitre II,A).

FIGURE 43



Stéréogramme donnant les pôles de la ferrite a en relation avec les pôles de la cémentite, en accord avec les relations d'orientation B

$$\left\{ \begin{array}{l} (100)_c // (131)_a \\ (010)_c // (1\bar{1}3)_a \\ (001)_c // (\bar{5}12)_a \end{array} \right.$$

Nous avons obtenu 23 clichés utilisables dont 12 présentent l'orientation A (stéréogramme de la figure 42) et 11 l'orientation B (stéréogramme de la figure 43).

Alliage à 0,8 % C (Tableau IV)

Il est austénitisé à 1130°C pendant 20 minutes puis refroidi dans le tube hors du four. Sur 15 clichés exploitables, 9 présentent l'orientation A et 6 l'orientation B.

Alliage à 1,2 % C (Tableau IV)

Il est austénitisé à 1130°C pendant 20 minutes puis refroidi dans le tube hors du four. 20 clichés utilisables dont 9 présentent l'orientation A et 11, l'orientation B.

On voit que nous trouvons seulement les deux orientations types A et B décrites dans la littérature et qu'elles sont très sensiblement en quantités égales aussi bien dans les alliages hypoeutectoïdes, eutectoïdes qu'hypereutectoïdes, du moins, pour ces derniers, dans la limite des aciers usuels.

B - ETUDE DES RELATIONS D'ORIENTATION FERRITE-CEMENTITE DANS LA
PERLITE PROVENANT D'AUSTENITE SATURÉE

1 - Recherche des orientations A et B sur les clichés
de perlite des alliages riches en carbone.

La première étape de cette recherche s'effectue normalement en utilisant les stéréogrammes types des figures 42 et 43.

Nous aboutissons ainsi à l'interprétation complète du cliché dans environ 9 cas sur 10 et nous trouvons très sensiblement la même fréquence pour les orientations types A et B.

Exceptionnellement, nous observons des orientations remarquables qui permettent l'interprétation directe du cliché (figures 44 et 45).

Lorsque cette première phase échoue, nous poursuivons la recherche en utilisant les relations angulaires qui figurent dans

FIGURE 44

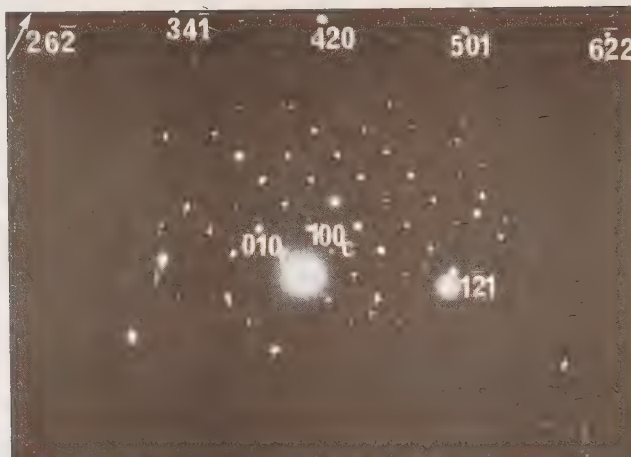


Cliché à orientation remarquable. On lit directement

$$\left\{ \begin{array}{l} (001)_c // (\bar{2}11)_a \\ (010)_c // (111)_a \\ [100]_c // [0\bar{1}1]_a \end{array} \right.$$

Ce cliché appartient donc à l'orientation de type A.

FIGURE 45



Cliché à orientation remarquable. On lit directement

$$\left\{ \begin{array}{l} (100)_c \quad // \quad (3\bar{1}1)_\alpha \\ (010)_c \quad // \quad (13\bar{1})_\alpha \\ [001]_c \quad // \quad [\bar{1}25]_\alpha \end{array} \right.$$

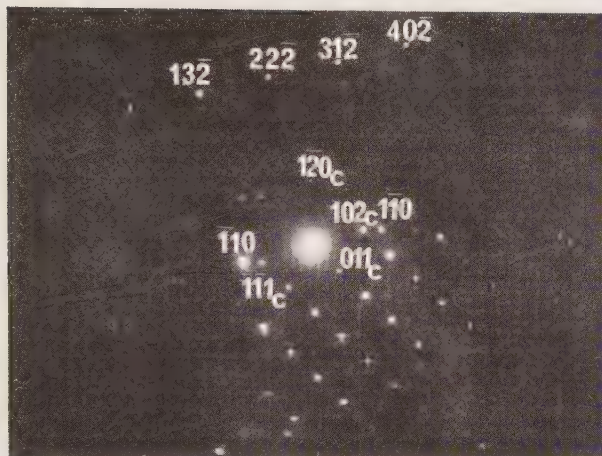
Ce cliché appartient donc à l'orientation de type B.

les tableaux de l'annexe.

A titre d'exemple, voici comment nous opérons pour interpréter le cliché de la figure 46.

Nous cherchons d'abord des taches $(h_0, k_0, l_0)_c$ de cémentite (faibles et fines) et les taches de ferrite $(h_0, k_0, l_0)_\alpha$

FIGURE 46



La résolution de ce cliché par le calcul permet de trouver

$$\left\{ \begin{array}{l} (100)_c \quad // \quad (\bar{1}12)_\alpha \\ (010)_c \quad // \quad (110)_\alpha \\ (001)_c \quad // \quad (1\bar{1}1)_\alpha \end{array} \right.$$

Ce cliché appartient donc à l'orientation de type C.

(intenses et souvent larges) qui sont alignées avec l'impact du faisceau direct d'électrons. Les plans réticulaires qui forment ces taches sont parallèles.

Nous cherchons dans la table II, relative à la cémentite, les angles que fait le plan réticulaire $(h_o k_o l_o)_c$ de cémentite choisi avec les plans de référence $(100)_c$, $(010)_c$ et $(001)_c$ de la

cémentite. Nous cherchons ensuite dans la table I, relative à la ferrite, les trois plans $(h_1k_1l_1)_\alpha$, $(h_2k_2l_2)_\alpha$ et $(h_3k_3l_3)_\alpha$ qui font, avec le plan $(h_0k_0l_0)_c$ précédemment choisi, des angles tels que :

angle de $(h_0k_0l_0)_c$, $(100)_c$ = angle de $(h_0k_0l_0)_\alpha$, $(h_1k_1l_1)_\alpha$

angle de $(h_0k_0l_0)_c$, $(010)_c$ = angle de $(h_0k_0l_0)_\alpha$, $(h_2k_2l_2)_\alpha$

angle de $(h_0k_0l_0)_c$, $(001)_c$ = angle de $(h_0k_0l_0)_\alpha$, $(h_3k_3l_3)_\alpha$

Il est évident que $(h_1k_1l_1)_\alpha$, $(h_2k_2l_2)_\alpha$, $(h_3k_3l_3)_\alpha$ doivent être distincts et orthogonaux.

Nous effectuons la même opération sur le plus grand nombre possible de taches de cémentite et de ferrite alignées avec l'impact du faisceau direct et nous ne retenons que les solutions qui sont compatibles entre elles. Ces deux dernières conditions éliminent de nombreuses solutions accidentelles dues à des coïncidences fortuites de valeurs numériques. Nous acceptons finalement la solution qui, parmi celles qui restent, attribue aux indices $h_1k_1l_1$, $h_2k_2l_2$, $h_3k_3l_3$ les plus faibles valeurs possibles. Ce choix peut d'ailleurs tolérer des différences de valeurs d'angles qui doivent cependant rester dans le cadre des incertitudes expérimentales.

Si les indices $h_1k_1l_1$, $h_2k_2l_2$, et $h_3k_3l_3$ satisfont à ces différentes conditions, la relation d'orientation cherchée s'écrit :

$$(100)_c \quad // \quad (h_1k_1l_1)_\alpha$$

$$(010)_c \quad // \quad (h_2k_2l_2)_\alpha$$

$$(001)_c \quad // \quad (h_3k_3l_3)_\alpha$$

Le tableau VI donne les valeurs des angles permettant de

trouver la relation d'orientation

$$\left\{ \begin{array}{l} (100)_c // (\bar{1}12)_\alpha \\ (010)_c // (110)_\alpha \\ (001)_c // (1\bar{1}1)_\alpha \end{array} \right.$$

relative à la figure 46.

Tableau VI

Fe_3C $(102)_c$	angle de $(102)_c$ avec $(100)_c =$ 53°3	angle de $(102)_c$ avec $(010)_c =$ 90°	angle de $(102)_c$ avec $(001)_c =$ 36°69
Fer α $(1\bar{1}0)_c$	(201) : 50°77 (021) $(\bar{1}\bar{1}2)$: 54°74 $(\bar{1}12)$ (302) (032) : 53°96	(001) : 90° (110) : 90° (111) , $(1\bar{1}\bar{1})$, (112) (221) , (113) , (211) (331) , (332)	$(1\bar{1}1)$: 35°26 $(\bar{1}11)$ $(4\bar{1}1)$: 33°56 (111)
Fe_3C $(231)_c$	angle de $(231)_c$ avec $(100)_c =$ 53°96	angle de $(231)_c$ avec $(010)_c =$ 38°34	angle de $(231)_c$ avec $(001)_c =$ 78°62
Fer α $(31\bar{2})_\alpha$	$(1\bar{1}0)$: 55°46 (011) $(1\bar{1}\bar{1})$: 51°89 $(\bar{1}12)$: 49°11	(100) : 36°70 (110) : 40°89 (210) : 33°21 (211) : 40°20	(101) : 79°11 (111) : 72°02 $(1\bar{1}1)$: 90°
Fe_3C $(1\bar{1}1)_c$	angle de $(1\bar{1}1)_c$ avec $(100)_c =$ 48°07	angle de $(1\bar{1}1)_c$ avec $(010)_c =$ 53°56	angle de $(1\bar{1}1)_c$ avec $(001)_c =$ 63°37
Fer α $(20\bar{1})_\alpha$	$(\bar{1}12)$: 43°09 (112) (301) (103) : 45°	(110) : 54°74 (201) : 53°13 (211) : 56°79 (221) : 53°40	(001) : 65°90 $(1\bar{1}1)$: 75°04 (120) : 66°42 (212) : 63°43

Interprétation du cliché de la figure 46

N.B. Les indices barrés correspondent à des solutions qui ne satisfont pas à la condition d'orthogonalité qu'impose, à ces plans de ferrite, l'orthogonalité des trois plans de cémentite de référence.

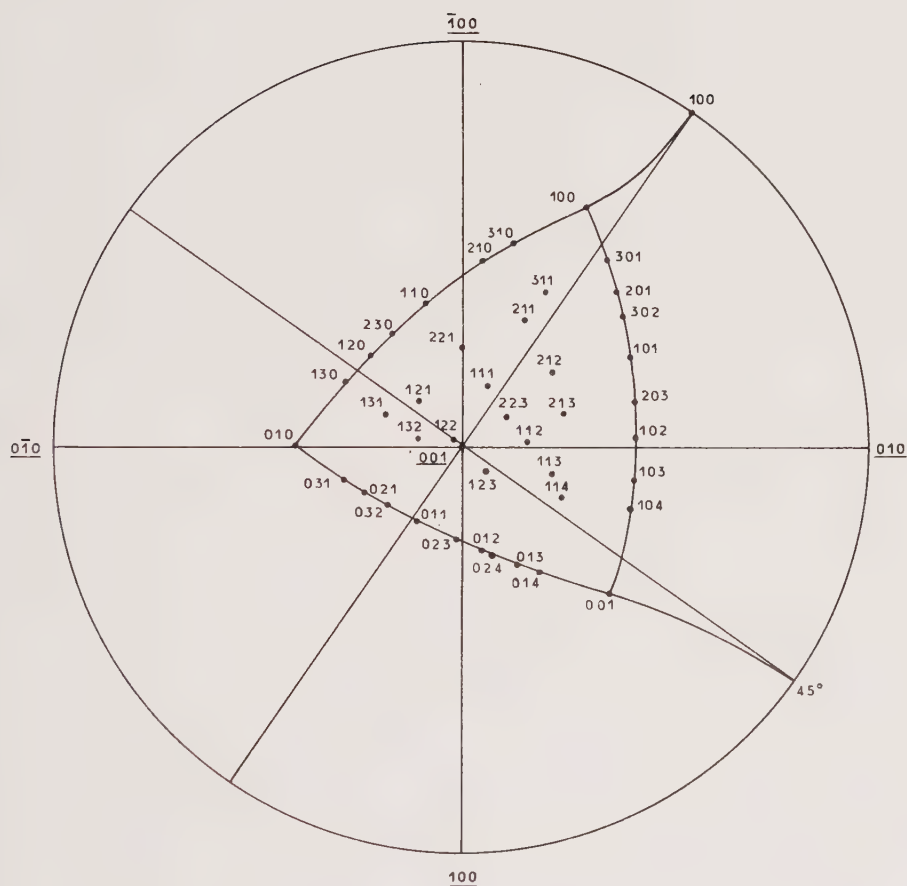
Cette nouvelle orientation que nous ne rencontrons que dans les alliages dont la phase austénitique est sursaturée en carbone, apparaît avec une fréquence de l'ordre de 10 %. Nous l'appelons relation d'orientation C. Nous avons construit son stéréogramme (figure 47). Il nous est parfois arrivé d'obtenir des clichés qui ne satisfaisaient absolument pas aux stéréogrammes A, B ou C. Cependant, ces relations d'orientation nouvelles semblent avoir un caractère accidentel car nous ne les avons trouvées chacune qu'une fois sur 200 clichés examinée.

Le tableau VII réunit l'ensemble des résultats que nous avons obtenus.

Tableau VII

N° Echantillon	Traitement thermique	Nbre tot. clichés	Nbre or. type A	Nbre or. type B	Nbre or. type C	Autres orientations
4	Brut de coulée	17	9	7	0	$(100)_c // (\bar{2}33)_\alpha$ $(010)_c // (311)_\alpha$ $(001)_c // (01\bar{1})_\alpha$
5	Austénitisé 20 mn. à 1130°C, trempé 3 mn. dans un bain à 596°C puis trempé eau	13	7	4	1	0
7	Austénitisé 20 mn. à 1130°C, refroidi dans le tube hors du four.	27	15	11	2	0
8	Austénitisé 20 mn. à 1130°C, trempé air calme	25	13	9	3	0
9	Austénitisé 20 mn. à 1130°C, trempé courant argon	30	15	14	1	$(100)_c // (201)_\alpha$ $(010)_c // (10\bar{2})_\alpha$ $(001)_c // (010)_\alpha$
10	Austénitisé 20 mn. à 1130°C, trempé azote	22	5	10	5	$(100)_c // (011)_\alpha$ $(010)_c // (011)_\alpha$ $(001)_c // (100)_\alpha$ $(100)_{c\text{ et }} // (10\bar{2})_\alpha$ $(010)_c // (2\bar{3}1)_\alpha$ $(001)_c // (211)_\alpha$

FIGURE 47



Stéréogramme donnant les pôles de la ferrite α en relation avec les pôles de la cémentite en accord avec les relations d'orientation de type C

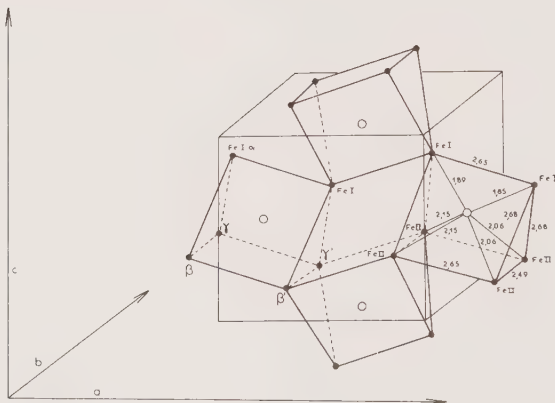
$$\left\{ \begin{array}{l} (100)_c \quad // \quad (1\bar{1}2)_\alpha \\ (010)_c \quad // \quad (110)_\alpha \\ (001)_c \quad // \quad (\bar{1}11)_\alpha \end{array} \right.$$

2 - Interprétations des orientations classiques A et B

Ces interprétations sont dues à Andrews qui a d'abord expliqué la relation d'orientation A (33) (1963) puis la relation B (34) (1964).

Elles reposent sur la structure de la cémentite telle qu'elle a été décrite d'abord par Michel (35) puis par Aronsson et Rundqvist (36) et par Meinhardt et Krisemest (37) et que nous avons schématisée sur la figure 48. De cette figure on déduit facilement les coupes $(100)_C$, $(010)_C$ et $(001)_C$ qui interviennent dans les relations d'orientation A et B.

FIGURE 48



Représentation spatiale de la maille orthorhombique de la cémentite
d'après Michel (35)

(les cercles blancs représentent les atomes de carbone)

ORIENTATION A

La figure 49 représente la coupe $(100)_c$ de la cémentite et la coupe correspondante $(1\bar{1}0)_\alpha$ de la ferrite, la figure 50 la coupe $(010)_c$ de la cémentite en face de la coupe $(111)_\alpha$ de la ferrite et la figure 51 la coupe $(001)_c$ de la cémentite vis à vis de la coupe $(11\bar{2})$ de la ferrite. On a indiqué, à l'aide de flèches, les mouvements des différents atomes de fer du réseau de la ferrite qui les amènent en position correcte dans le réseau de la cémentite. On voit que l'amplitude de ces mouvements reste toujours inférieure aux distances interatomiques Fe-Fe.

Le tableau VIII donne les variations des paramètres cristallins liés à ces petits déplacements.

Tableau VIII

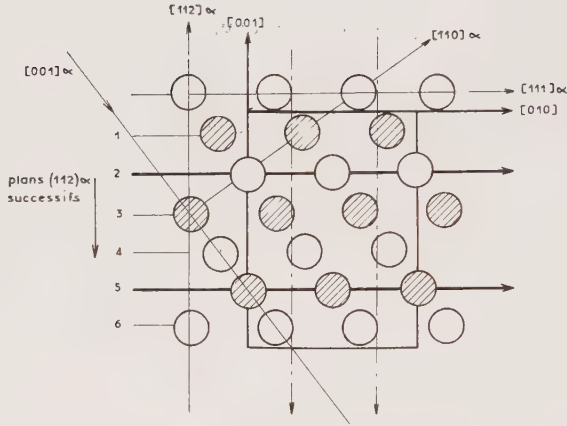
Ferrite $a = 2,8664 \text{ \AA}$				Cémentite		
indice	$d_{hkl} \text{ \AA}$	Nbre plans	longueur corresp.	indice corresp.	dimension	contraction ou expansion %
$[1\bar{1}0]_\alpha$	2,0269	2	4,053 $\text{\AA}$	$[100]_c$	4,524 $\text{\AA}$	+ 11,6
$[111]_\alpha$	1,6548	3	4,964 $\text{\AA}$	$[010]_c$	5,088 $\text{\AA}$	+ 2,5
$[11\bar{2}]_\alpha$	1,1702	6	7,021 $\text{\AA}$	$[001]_c$	6,741 $\text{\AA}$	- 4

On voit que les mouvements d'atomes n'excèdent jamais, dans les cas les plus favorables, 0,888 $\text{\AA}$.

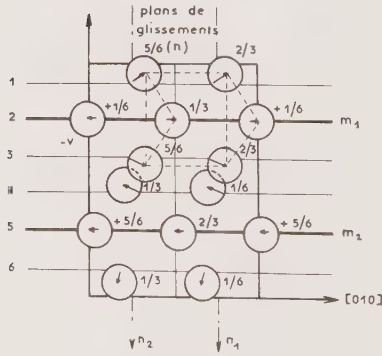
ORIENTATION B

Dans le cas de cette orientation, Andrews (33) se contente de raisonner sur le parallélisme des plans $(001)_c$ et $(215)_\alpha$.

FIGURE 49



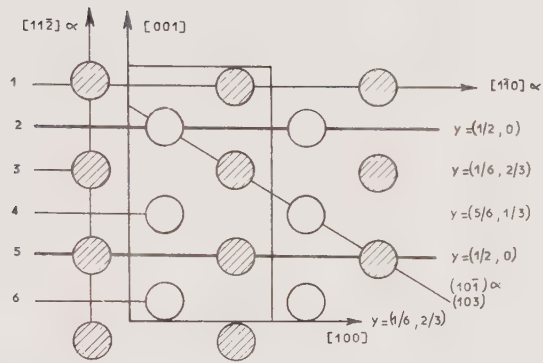
atomes de Fe dans les plans $(1\bar{1}0)_\alpha$
parallèles à $(100)_{Fe_3C}$



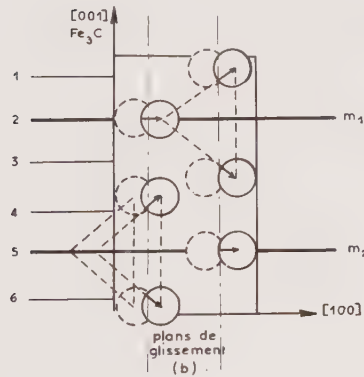
position des atomes de Fe dans Fe_3C

Mouvements des atomes de fer pour former la cémentite à partir du fer α projetés sur $(100)_C // (1\bar{1}0)_\alpha$. (Les petites flèches à l'intérieur des atomes indiquent la distance qu'ils parcourent pour venir occuper les sites dans la maille orthorhombique).

FIGURE 50



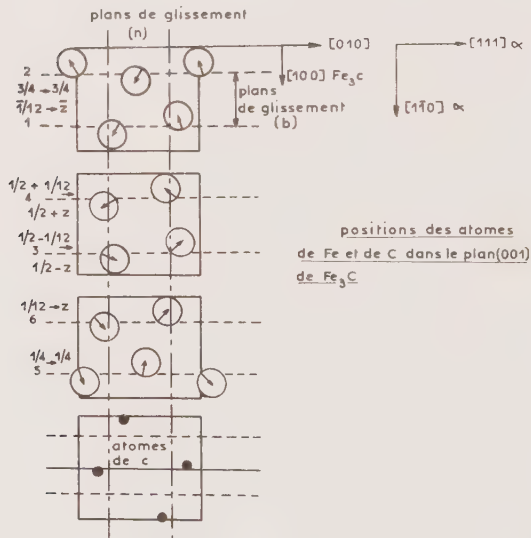
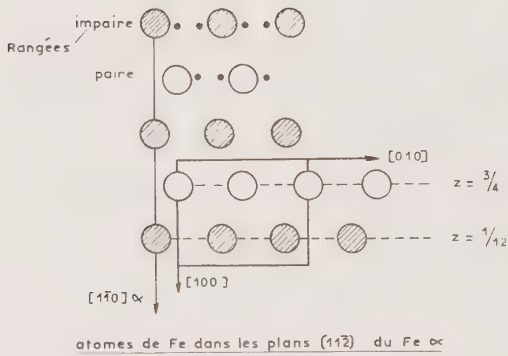
atomes de Fe dans les plans de Fe α parallèles
au plan 010 de Fe_3C



projection des atomes de Fe sur le plan (010) de Fe_3C

Mouvements des atomes de fer pour former la cémentite à partir du fer α projetés sur $(010)_c // (111)_\alpha$.

FIGURE 51



Mouvements des atomes de fer pour former la cémentite à partir du fer α projetés sur (001)_c // (112) _{α} .

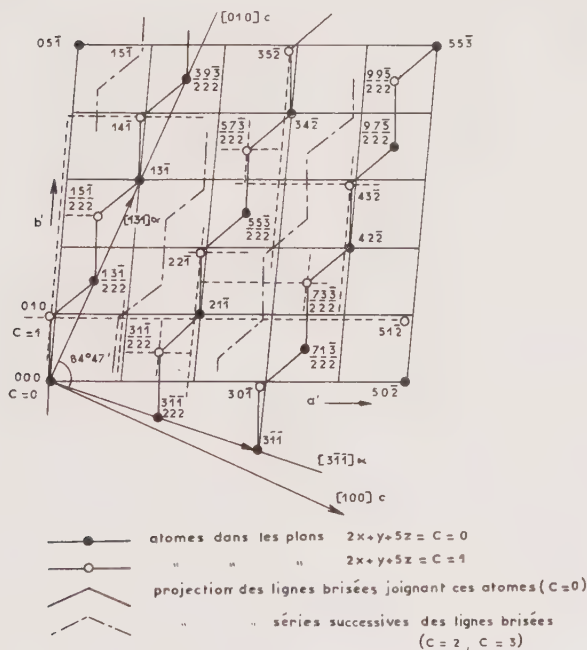
Prenant ce plan commun comme plan de projection, il représente, en géométrie côtée, les chaînes d'atomes de fer de la cémentite dans le réseau du fer α (figure 52).

3 - Interprétation de l'orientation C

Nous avons essayé d'expliquer les relations d'orientation C

$$\boxed{C} \left\{ \begin{array}{l} (100)_C // (\bar{2}11)_\alpha \\ (010)_C // (0\bar{1}1)_\alpha \\ (001)_C // (111)_\alpha \end{array} \right. \quad \boxed{A} \left\{ \begin{array}{l} (100)_C // (0\bar{1}1)_\alpha \\ (010)_C // (111)_\alpha \\ (001)_C // (\bar{2}11)_\alpha \end{array} \right. \quad \text{pour mémoire}$$

FIGURE 52



Localisation des atomes dans des plans $(215)_\alpha$ successifs dans le cubique centré en relation avec les rangées $[010]_C$ et $[100]_C$.

Dans ces conditions les plans $(215)_\alpha$ sont parallèles aux plans $(001)_C$.

par des considérations analogues à celles qu'Andrews (32) développe dans le cas de l'orientation A. Cette tentative se justifie par le fait que ce sont les mêmes plans de la cémentite et de la ferrite qui interviennent dans les deux types de lois d'orientation. Cependant, elle a abouti à un échec complet car les déplacements d'atomes de fer permettant de passer des sites occupés dans la ferrite aux sites occupés dans la cémentite seraient très grands, en tous cas supérieurs à plusieurs distances interatomiques.

Nous nous sommes alors demandé si la relation d'orientation C n'appartiendrait pas à un élément de réseau en position de macles par rapport au réseau non maculé dans lequel, soit la relation A soit la relation B, serait suivie. On sait que le seul plan de macles effectivement observé dans le réseau cubique centré est le plan $(211)_\alpha$.

Nous avons donc soumis les différents plans (hkl) apparaissant dans les relations d'orientation A et B à la transformation qui fait passer d'un élément normal du réseau cubique centré à l'élément maculé correspondant :

$$h' = -h + \frac{2H(hH + kK + lL)}{H^2 + K^2 + L^2}$$

$$k' = -k + \frac{2K(hH + kK + lL)}{H^2 + K^2 + L^2}$$

$$l' = -l + \frac{2L(hH + kK + lL)}{H^2 + K^2 + L^2}$$

H, K, L désignent tous les indices possibles des plans de macles comme 211, $\bar{2}11$, etc.....

h, k, l les indices des plans dans l'élément non maculé

h' k', l' ceux des transformés de hkl qui se trouvent dans l'élément maculé.

Nous avons fait dresser par l'ordinateur IBM 1130, la liste complète des transformés h'k'l' des plans de ferrite hkl qui

figurent dans les orientations A et B, c'est-à-dire pour
A $\{110\}$ $\{111\}$ et $\{211\}$ et pour B $\{311\}$ et $\{521\}$.

De ce tableau d'ensemble, nous tirons le tableau IX.

Tableau IX

$\{ hkl \}$	$\{ h'k'l' \}$
$\{ 110 \}$	$\{ 110 \}$ $\{ 411 \}$
$\{ 111 \}$	$\{ 111 \}$ $\{ 511 \}$
$\{ 211 \}$	$\{ 211 \}$ $\{ 552 \}$ $\{ 721 \}$
$\{ 311 \}$	$\{ 311 \}$ $\{ 755 \}$ $\{ 771 \}$
$\{ 521 \}$	$\{ 521 \}$ $\{ 11, 10, 7 \}$ $\{ 13, 10, 1 \}$ $\{ 14, 7, 5 \}$

Si l'on ne fait aucune approximation, on ne trouve aucune solution au problème. Si l'on tolère une approximation inférieure à 10° , on n'obtient aucune solution dérivant de la relation d'orientation A.

mais on obtient une solution acceptable dérivant de la relation d'orientation B soit, pour h'k'l' :

$$\begin{aligned} \{311\} & \text{ à } 10^\circ & \text{ de } & \{211\} \\ \{771\} & \text{ à } 7^\circ & \text{ de } & \{110\} \\ \{11, 10, 7\} & \text{ à } 6^\circ 3 & \text{ de } & \{111\} \end{aligned}$$

L'orientation C se déduirait donc de l'orientation B, par simple maclage du réseau cubique centré du fer. Ce fait est en accord avec la dissymétrie que l'on observe sur les clichés de diffraction (figure 46). L'orientation C ne serait donc pas une orientation fondamentalement nouvelle.

Signalons que 2 sur 4 des orientations exceptionnelles que nous avons rencontrées (tableau VII) peuvent être rapprochées d'observations déjà faites par Baker, Kelly et Nutting (38) d'une part, Guilloteaux (39) de l'autre.

La relation d'orientation de Baker et coll.

$$\left\{ \begin{array}{l} (100)_c \quad // \quad (0\bar{1}1)_a \\ (010)_c \quad // \quad (011)_\alpha \\ (011)_c \quad // \quad (100)_\alpha \end{array} \right.$$

serait, d'après les auteurs, liée à un processus de formation simultanée de ferrite et de cémentite à partir de l'austénite. Nous pensons qu'elle pourrait aussi bien résulter d'un double maclage d'éléments satisfaisant à la relation A conformément au schéma :

$$\begin{aligned} \{110\}_\alpha & \longrightarrow \{110\}_\alpha \longrightarrow \{110\}_\alpha \\ \{111\}_\alpha & \longrightarrow \{511\}_\alpha \longrightarrow \{11, 11, 1\}_\alpha \simeq \{110\}'_\alpha \quad (4^\circ) \\ \{211\}_\alpha & \longrightarrow \{552\}_\alpha \longrightarrow \{22, 1, 1\}_\alpha \simeq \{100\}_\alpha \quad (2^\circ) \end{aligned}$$

La très faible fréquence de cette orientation nous semble en faveur de cette seconde explication.

La relation d'orientation trouvée par Guilloteaux (39) sur des alliages préparés en couche ultra-mince par évaporation thermique s'écrit :

$$(100)_c \quad // \quad (301)_\alpha$$

$$(010)_c \quad // \quad (10\bar{3})_\alpha$$

$$(001)_c \quad // \quad (010)_\alpha$$

Elle est très voisine de l'orientation très rare que nous avons trouvée :

$$(100)_c \quad // \quad (201)_\alpha$$

$$(010)_c \quad // \quad (10\bar{2})_\alpha$$

$$(001)_c \quad // \quad (010)_\alpha$$

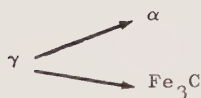
$(201)_\alpha$ et $(301)_\alpha$, comme évidemment $(10\bar{3})_\alpha$ et $(10\bar{2})_\alpha$, font entre eux un angle de $8^\circ,13$ seulement. Cette petite différence est dans la limite de l'incertitude expérimentale sur les clichés de microdiffraction.

4 - Discussion sur le mécanisme de formation de la perlite

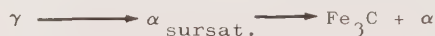
Nous avons imaginé deux mécanismes différents de formation de la perlite.

I - Formation directe et simultanée de ferrite α et de cémentite Fe_3C

à partir de l'austénite suivant le schéma :



II - Formation de la ferrite et de la cémentite à partir d'une
ferrite sursaturée hypothétique qui se formerait
intermédiairement à partir de l'austénite



Le processus I qui paraît, à première vue, le plus naturel, ferait intervenir, entre l'austénite γ et ses produits de décomposition, les relations d'orientation établies pour la première fois, d'une part en 1962 par Pitsch (30) et d'autre part en 1966 par Ryder et Pitsch (40). Les relations ont d'ailleurs été retrouvées plus tard par Schissler (41) :

$$\begin{array}{ll} (1\bar{1}1)_{\gamma} // (100)_{\text{c}} & (100)_{\gamma} // (100)_{\alpha} \\ (110)_{\gamma} // (010)_{\text{c}} & (010)_{\gamma} // (011)_{\alpha} \\ (\bar{1}12)_{\gamma} // (001)_{\text{c}} & (001)_{\gamma} // (01\bar{1})_{\alpha} \end{array}$$

On peut déduire de ces relations d'orientation avec l'austénite une relation d'orientation entre ferrite et cémentite.

On obtient ainsi :

$$\begin{array}{ll} (100)_{\text{c}} // (20\bar{3})_{\alpha} \\ (010)_{\text{c}} // (6, \bar{1}\bar{3}, 4)_{\alpha} \\ (001)_{\text{c}} // (322)_{\alpha} \end{array}$$

Cette relation d'orientation ne correspond à aucune des relations effectivement observées A, B, C et même pas à l'une des relations accidentelles dans le cadre des erreurs d'expériences.

Nous pensons donc que le mécanisme I doit être rejeté.

Il n'en va pas de même pour le processus II de formation de la ferrite et de la cémentite à partir d'une ferrite sursaturée conformément à une hypothèse émise par Andrews. Dans ce cas, on aurait un mécanisme qui se rapprocherait du mécanisme de vieillissement de la ferrite.

CONCLUSIONS

Nous avons construit un enregistreur d'impédance qui permet de rechercher les conditions d'électrolyse correspondant à la valeur maximale de l'impédance anodique c'est-à-dire, dans la majorité des exemples que nous avons étudiés, aux conditions optimales de dissolution uniforme de l'échantillon à polir ou à amincir. Le support théorique de cette détermination est constitué essentiellement par les idées développées par Darmois et ses collaborateurs sur le rôle régulateur de la couche d'ions complexes adsorbés sur l'anode (6)(7).

Cet enregistreur automatique est complété par un rhéostat à cellule photorésistante qui permet de faire varier la tension aux bornes de la cuve d'électrolyse suivant une loi linéaire du temps.

A l'aide de cet appareil, nous avons étudié surtout les bains binaires acétoperchloriques qui nous ont permis d'obtenir les excellentes lames ultra-minces de perlite qui constituent la base du travail exposé aux chapîtres II et III. Mais nous avons tenu à prouver son efficacité dans le cas des bains acide-phosphorique alcool, butyl cellosolve-perchlorique et de quelques bains ternaires dérivés du bain perchlorique-acétique. La mise au point de l'ultra-amincissement d'alliages étudiés par d'autres chercheurs du laboratoire a été également effectuée grâce à cet appareillage.

Nous avons subi un échec dans le cas du bain éthanol-perchlorate de magnésium que certains chercheurs préconisent dans le cas du polissage électrolytique de l'aluminium dont la résistance élevée semble interdire l'emploi dans des conditions normales de notre rhéostat à cellule photorésistante. Il est évident par ailleurs que notre méthode tombe en défaut dans le cas des électrolyses de métaux précieux qui nécessitent l'emploi d'un courant alternatif.

Malgré ces quelques exceptions, cet appareil nous a permis de résoudre de nombreux cas réputés difficiles et nous pensons que son emploi peut encore être généralisé.

Aux chapitres II et III nous effectuons l'étude de la perlite obtenue à partir d'austénite saturée en carbone.

Nous avons mis au point une méthode de mesure directe, par microscopie électronique sur lames ultraminces, des principales grandeurs définissant la morphologie de la perlite notamment l'épaisseur $\underline{e}$ des lamelles de cémentite eutectoïde et leur interdistance $\underline{i}$. Cette méthode est infiniment plus simple et plus sûre que les techniques sur réplique utilisées par un certain nombre d'auteurs qui font appel au calcul statistique par suite de l'impossibilité de déterminer l'orientation des lamelles de cémentite par rapport à la matrice ferritique.

Nous avons cherché par cette méthode si la perlite obtenue à partir d'austénite saturée est morphologiquement identique à celle des aciers eutectoïdes. Nous avons pu ainsi constater que le rapport de la masse de cémentite à la masse de ferrite est effectivement très voisin de la valeur $1/7$ obtenue par le calcul.

Par ailleurs, nous avons pu établir la relation entre la vitesse de refroidissement $\underline{V}$ et d'une part, l'interdistance $\underline{i}$ des

lamelles de cémentite, d'autre part l'épaisseur e de ces lamelles. Ces deux grandeurs décroissent suivant des lois logarithmiques $\log V = f(i)$ et $\log V = g(e)$ lorsque la vitesse de refroidissement augmente.

L'interprétation des très nombreux clichés de micro-diffraction électronique nous a permis tout d'abord de retrouver les deux types de relations d'orientation décrits dans la littérature :

$$A \quad \left\{ \begin{array}{l} (100)_c \quad // \quad (0\bar{1}1)_a \\ (010)_c \quad // \quad (111)_a \\ (001)_c \quad // \quad (\bar{2}11)_a \end{array} \right. \quad B \quad \left\{ \begin{array}{l} (100)_c \quad // \quad (13\bar{1})_a \\ (010)_c \quad // \quad (113)_a \\ (001)_c \quad // \quad (5\bar{2}\bar{1})_a \end{array} \right.$$

qui interviennent à une fréquence de 45 % chacune. Nous avons vu apparaître un nouveau type d'orientation qui semble n'intervenir que dans les alliages contenant nettement plus que 1,2 % de carbone. Nous appelons $\underline{C}$ cette nouvelle relation d'orientation :

$$C \quad \left\{ \begin{array}{l} (100)_c \quad // \quad (\bar{2}11)_a \\ (010)_c \quad // \quad (0\bar{1}1)_a \\ (001)_c \quad // \quad (111)_a \end{array} \right.$$

La fréquence de cette orientation paraît d'autant plus élevée que la vitesse de refroidissement est plus grande.

Nous l'interprétons comme une relation d'orientation identique à la relation classique B dans laquelle la ferrite intervient sous la forme d'un individu maclé. Si l'on avait pu faire apparaître sur un même cliché de type C les deux individus maclés, c'est-à-dire si l'on avait obtenu simultanément, pour une même coupe de cémentite, les deux orientations $\underline{B}$ et $\underline{C}$, nous aurions pu fournir la preuve complète de notre interprétation. Malheureusement, les coupes que nous observons sont presque toujours quelconques et si le premier individu est en position de réflexion, le second n'apparaît pas et inversement.

BIBLIOGRAPHIE

- | | |
|--|--|
| (1) J.M. SCHISLER, A. SIMON | Bul. Soc. Chim. Fr. <u>3</u> (1967) 769 |
| (2) R. FAIVRE, J.M. SCHISLER, A. SIMON | Journées d'Information
Electro-Industrielles, Nancy,
novembre 1967 |
| (3) P.A. JACQUET | C.R. Ac. Sc. <u>201</u> (1935) 1473 |
| (4) D.C. GRAHAME | Chemical Reviews 41, 441 (1947) |
| (5) DARMOIS, EPELBOIN | C.R. Ac. Sc. <u>237</u> (1953) 501 |
| (6) M. FROMENT | Corrosion et anticorrosion <u>7</u> , n° 3
Janvier, Fév. mars 1959 |
| (7) Ph. BROUILLET | Métaux, corrosion avril 1955, 141 |
| (8) ELMORE | J. Appl. Phys. <u>10</u> (1939) 724 |
| (9) M.L. BOYER | Métaux corrosion n° 465, mai 1964
181 |
| (10) B. JUNGSMANN | Mémoires Scientifiques Revue de
Métallurgie, <u>LXV</u> , n° 2, (1968) 113 |
| (11) A.B.ABDERRAZIK et R. FAIVRE | C.R. Ac. Sc. <u>265</u> , (1967) 1231
Mémoires Scientifi. Revue Métal.
<u>LXV</u> , (1968) 309 |
| (12) A.B.ABDERRAZIK | C.R. Ac. Sc. <u>266</u> , (1968) 310
Thèse Docteur-Ingénieur, Nancy,
novembre 1966 |
| (13) L. RIMLINGER | C.R. Ac. Sc. <u>267</u> (1968) 1206 |
| (14) A. SOUTTER | Communication privée |
| (15) A. ROYER et M. GANTOIS | C.R. Ac. Sc. (1969) janvier |
| (16) A. ROYER | Communication privée |

- (17) L.G.T. DAVY, R.C. COCHRANE, M.J. COLLINS, S.G. GLOVER
J.I.S.I. (novembre 1966) 1144
- (18) A. de SY, J. VIDTS
Métallurgie structurale, Dunod
1962, 262
- (19) A. SCHRADER et A. ROSE
De Ferri Metallographia Max
Planck Inst. für Eisenforschung
(1966) 44
- (20) FRYE
Trans. AIME (1953) 197, 219
- (21) MEHL et HAGEL
Prog. Metal. Phys. (1956) 6, 74
- (22) BROWN et RIDLEY
J.I.S.I. (1966) 811
- (23) BROOKS et STANSBURY
J.I.S.I. (1965) 514
- (24) ARBUZOV, KURDJUMOV
Zh. Tekh. Fiz. 11, (1941) 412
- (25) ISAICHEV
idem 17, (1947) 835
- (26) BAGARYATSKII
Dokl. Akad. Nank. SSSR 73 (1950)
1161
- (27) PITSCH et SCHRADER
Arch. Eisenhüttenw. 29 (1958) 485
- (28) LESLIE, FISHER et SEN
Acta Metal. 7, (1959) 632
- (29) PETCH
Acta Metal. 6, (1953) 96
- (30) PITSCH
Acta Metal. 10, (1962) 79
- (31) PITSCH
Acta Metal. 10, (1962) 897
- (32) ANDREWS
Acta Metal. 11, (1963) 939
- (33) ANDREWS
Acta Metal. 12, (1964) 921
- (34) RYDER et PITSCH
Acta Metal. 14, (1966) 1437
- (35) A. MICHEL
Soc. Chim. Fr. 1, (1961) 146
- (36) ARONSSON et RUNDQVIST
Acta Metal. 15, (1962) 878
- (37) MEINHARDT et KRISEMENT
Arch. Eisenhüttenw. 33, (1962) 494
- (38) BAKER, KELLY, NUTTING
Electron Microscopy and Strength of
Crystals Ed. G. Thomas et Washburn
(1963), 899.
- (39) GUILLITEAUX
Rapport D.E.A., Nancy, 1967
- (40) RYDER et PITSCH
Acta Metal. 14, (1966) 1437
- (41) J.M. SCHISSLER
Communication privée (1969)

ANNEXE

I - Relations angulaires entre plans réticulaires dans le réseau cubique centré de la ferrite

(d'après R.J. Peavier et J.L. Lenusky publié par AIME, IMD - Special Reports Séries n° 8)

Nous avons limité le tableau original aux plans que nous avons effectivement utilisés dans le présent travail.

angle de	avec						
100	100	0,00	(1)	90,00	(0)		
	110	45,00	(1)	90,00	(0)		
	111	54,75	(1)				
	210	26,56	(2)	63,43	(1)	90,00	(0)
	211	35,26	(2)	65,90	(1)		
	221	48,19	(2)	70,53	(1)		
	310	18,43	(3)	71,56	(1)	90,00	(0)
	311	24,24	(3)	72,45	(1)		
	320	33,69	(3)	56,31	(2)	90,00	(0)
	321	36,70	(3)	57,69	(2)	74,50	(1)
	322	43,31	(3)	60,98	(2)		
	331	46,51	(3)	76,74	(1)		
	332	50,24	(3)	64,76	(2)		
	410	14,04	(4)	75,96	(1)	90,00	(0)
	521	24,09	(5)	68,58	(2)	79,48	(1)
110	110	0,00	(2)	60,00	(1)	90,00	(0)
	111	35,26	(2)	90,00	(0)		
	210	18,43	(3)	50,77	(2)	71,56	(1)
	211	30,00	(3)	54,74	(2)	73,22	(1)
	221	19,47	(4)	45,00	(3)	76,37	(1)
	310	26,56	(4)	47,87	(3)	63,43	(2)
	311	31,48	(4)	64,76	(2)	90,00	(0)
	320	11,31	(5)	53,96	(3)	66,91	(2)
	321	19,11	(5)	40,89	(4)	55,46	(3)
	322	30,96	(5)	46,69	(4)	80,12	(1)
	331	13,26	(6)	49,54	(4)	71,07	(2)
	332	25,24	(6)	41,08	(5)	81,33	(1)
	410	30,96	(5)	46,69	(4)	59,04	(3)
	521	25,35	(7)	39,23	(6)	58,91	(4)
						67,21	(3)

79,11 (1)
78,69 (1)
67,79 (2)
90,00 (0)
90,00 (0)
90,00 (0)
80,12 (1)
82,58 (1)

angle de	avec												
111	111	0,00	(3)	70,53	(1)								
	210	39,23	(3)	75,04	(1)								
	211	19,47	(4)	61,87	(2)	90,00	(0)						
	221	15,79	(5)	54,74	(3)	78,90	(1)						
	310	43,09	(4)	68,58	(2)								
	311	29,50	(5)	58,52	(3)	79,98	(1)						
	320	36,81	(5)	80,78	(1)								
	321	22,21	(6)	51,89	(4)	72,02	(2)	90,00	(0)				
	322	11,42	(7)	65,16	(3)	81,95	(1)						
	331	22,00	(7)	48,53	(5)	82,39	(1)						
	332	10,02	(8)	60,50	(4)	75,75	(2)						
	410	45,56	(5)	65,16	(3)								
	521	32,51	(8)	50,77	(6)	65,06	(4)	77,83	(1)				
210	210	0,00	(5)	36,87	(4)	53,13	(3)	66,42	(2)	78,46	(1)	90,00	(0)
	211	24,09	(5)	43,09	(4)	56,79	(3)	79,48	(1)	90,00	(0)		
	221	26,56	(6)	41,81	(5)	53,40	(3)	63,43	(2)	72,65	(1)	90,00	(0)
	310	8,13	(7)	31,95	(6)	45,00	(5)	64,90	(3)	73,57	(2)	81,87	(1)
	311	19,29	(7)	47,61	(5)	66,13	(3)	82,25	(1)				
	321	17,02	(8)	33,21	(7)	53,30	(5)	61,44	(4)	68,99	(3)	83,14	(1)
	332	30,89	(9)	40,29	(8)	48,13	(7)	67,58	(4)	73,38	(3)	90,00	(0)
211	211	0,00	(6)	33,56	(5)	48,19	(4)	60,00	(3)	70,53	(2)	80,40	(1)
	221	17,72	(7)	35,26	(6)	47,12	(5)	65,90	(3)	74,21	(2)	82,18	(1)
	310	25,35	(7)	50,01	(5)	58,91	(4)	75,04	(2)	82,58	(1)		
	311	10,02	(8)	42,39	(6)	60,50	(4)	75,75	(2)	90,00	(0)		
	321	10,89	(8)	29,20	(8)	40,20	(7)	45,11	(6)	56,94	(5)	70,89	(3)
	332	16,78	(10)	29,50	(10)	52,46	(7)	77,40	(2)	83,74	(1)	90,00	(0)
								64,20	(5)	69,62	(4)	79,98	(2)
310	310	0,00	(10)	25,84	(9)	36,87	(8)	53,13	(6)	72,54	(3)	84,26	(1)
	311	17,55	(10)	40,29	(8)	55,10	(6)	67,58	(4)	79,01	(2)	90,00	(0)
	321	21,62	(11)	32,31	(10)	40,48	(9)	47,46	(8)	53,73	(7)	59,53	(6)
	332	36,00	(12)	42,13	(11)	52,64	(9)	61,84	(7)	66,14	(6)	78,33	(3)
311	321	14,76	(12)	36,31	(10)	49,86	(8)	61,09	(6)	71,20	(4)	80,72	(2)
	332	25,85	(14)	39,52	(12)	50,00	(10)	59,05	(8)	67,31	(6)	75,10	(4)
321	332	14,38	(17)	24,26	(16)	31,27	(15)	42,20	(13)	55,26	(10)	59,15	(9)
						62,88	(8)	73,45	(5)	80,16	(3)	83,46	(2)
						86,73	(1)						

Nota : Les chiffres entre parenthèses représentent le produit $Hh + Kk + Ll$ des indices des plans HKL de la première colonne avec le plan hkl de la seconde colonne.

II - Relations angulaires entre plans réticulaires dans le réseau
orthorhombique de la cémentite Fe₃C

(calculé à la machine I.B.M. - programmeur : M. Bernard SCHMITT)

angle de	avec			
	(100)	(010)	(001)	d
(001)	90,00	90,00	00,00	6,7433
(010)	90,00	00,00	90,00	5,6890
(100)	00,00	90,00	90,00	4,5235
(011)	90,00	37,04	52,95	4,0620
(101)	33,85	90,00	56,14	3,7565
(110)	41,63	48,36	90,00	3,3809
(002)	90,00	90,00	00,00	3,3716
(111)	48,07	53,56	63,37	3,0223
(012)	90,00	56,47	33,52	2,8107
(102)	53,30	90,00	36,69	2,7033
(020)	90,00	00,00	90,00	2,5445
(112)	58,14	62,02	44,92	2,3873
(021)	90,00	20,67	69,32	2,3806
(200)	00,00	90,00	90,00	2,2617
(003)	90,00	90,00	00,00	2,2477
(120)	60,64	29,35	90,00	2,2177
(201)	18,54	90,00	71,45	2,1443
(121)	62,24	34,11	71,79	2,1067
(210)	23,96	66,03	90,00	2,0668
(013)	90,00	66,16	23,83	2,0561
(022)	90,00	37,04	52,95	2,0310
(103)	63,57	90,00	26,42	2,0129
(211)	29,10	67,15	72,95	1,9760
(202)	33,85	90,00	56,14	1,8782
(113)	65,55	68,41	33,61	1,8718
(122)	65,81	43,26	56,66	1,8528
(212)	38,82	69,74	58,49	1,7620
(030)	90,00	00,00	90,00	1,6963
(220)	41,63	48,36	90,00	1,6904
(004)	90,00	90,00	00,00	1,6858
(023)	90,00	48,54	41,45	1,6845
(031)	90,00	14,12	75,87	1,6450
(221)	43,53	49,87	75,92	1,6397
(014)	90,00	71,67	18,32	1,6003
(203)	45,17	90,00	44,82	1,5943
(130)	69,44	20,55	90,00	1,5883
(104)	69,56	90,00	20,43	1,5796
(123)	69,57	51,65	45,38	1,5786
(131)	70,01	24,30	76,74	1,5460
(213)	47,72	72,60	47,40	1,5214
(032)	90,00	26,70	63,29	1,5153
(222)	48,07	53,56	63,37	1,5111
(114)	70,51	72,75	26,50	1,5086
(300)	00,00	90,00	90,00	1,5078

angle de	avec			
	(100)	(010)	(001)	d
(301)	12,60	90,00	77,39	1,4714
(310)	16,50	73,49	90,00	1,4457
(132)	71,47	32,10	64,77	1,4368
(311)	20,36	73,87	77,89	1,4135
(024)	90,00	56,47	33,52	1,4053
(302)	24,09	90,00	65,90	1,3764
(230)	53,12	36,87	90,00	1,3570
(033)	90,00	37,04	52,95	1,3540
(204)	53,30	90,00	36,69	1,3516
(223)	53,32	57,92	53,05	1,3510
(005)	90,00	90,00	00,00	1,3486
(124)	72,74	58,16	37,24	1,3420
(231)	53,96	38,34	78,62	1,3303
(312)	28,21	74,86	66,79	1,3287
(214)	54,71	75,12	39,20	1,3063
(015)	90,00	75,15	14,84	1,3036
(320)	30,65	59,34	90,00	1,2971
(105)	73,39	90,00	16,60	1,2924
(321)	32,34	59,95	79,11	1,2738
(040)	90,00	00,00	90,00	1,2722
(232)	56,17	42,08	68,07	1,2589
(115)	73,92	75,74	21,74	1,2526
(303)	33,85	90,00	56,14	1,2521
(041)	90,00	10,68	79,31	1,2501
(140)	74,29	15,70	90,00	1,2247
(313)	36,25	76,17	57,25	1,2159
(322)	36,58	61,58	68,95	1,2106
(141)	74,55	18,70	79,70	1,2050
(034)	90,00	45,17	44,82	1,1957
(224)	58,14	62,02	44,92	1,1936
(025)	90,00	62,07	27,92	1,1916

Nota : Les résultats sont en degrés et centièmes de degrés

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I : METHODE DE RECHERCHE SYSTEMATIQUE DES CONDITIONS OPTIMALES DE DISSOLUTION ELECTROLYTIQUE

A - Principes

- 1 - Mécanisme de la dissolution anodique 1
- 2 - Mécanisme du polissage électrolytique 3
- 3 - Emploi de l'impédance comme témoin de l'état de surface de l'anode 4

B - Description de l'enregistreur d'impédance..... 6

C - Applications 15

- 1 - Vérification de la validité de nos hypothèses de travail dans le cas classique du polissage électrolytique du cuivre 15
- 2 - Détermination des conditions d'ultra-amincissement des alliages Fe-C20
 - a - Influence de la géométrie de la cuve d'électrolyse 21
 - b - Influence de la vitesse de mise en tension 23
 - c - Recherche de la composition optimale de l'électrolyte 25
 - d - Recherche de la tension optimale de dissolution 28
 - e - Influence de la température 32
 - f - Vieillissement du bain 32

g - Atténuation progressive des effets	36
d'attaque sélective	
h - Influence du mode de coupure du courant	38
i - Influence de l'état de surface initial	
de l'échantillon	40
j - Prédominance de l'influence de la struc-	
ture micrographique sur celle de la	
composition	41
k - Cas des fontes grises	42
3 - Résultats pratiques relatifs aux alliages	
ferreux	45
4 - Alliages non ferreux	46

CHAPITRE II : ETUDE, PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE, DE LA MORPHOLOGIE
DE LA PERLITE OBTENUE A PARTIR D'AUSTENITE SATUREE

A - <u>Elaboration et traitements thermiques des</u>	
<u>alliages</u>	57
B - <u>Examen de la perlite en microscopie électroni-</u>	
<u>que</u>	59
1 - Description et interprétation de l'aspect	
des lamelles de cémentite	59
2 - Détermination de l'épaisseur vraie <u>e</u> des	
lamelles de cémentite et de leur interdis-	
tance vraie <u>i</u>	65
C - <u>Influence des conditions de refroidissement de</u>	
<u>l'austénite sur la morphologie de la perlite</u>	
1 - Conditions de refroidissement des alliages	70
2 - Influence des conditions de refroidissement	
sur l'aspect de la perlite	72
3 - Influence de la vitesse de refroidissement	
sur l'épaisseur <u>e</u> et l'interdistance <u>i</u> des	
lamelles de cémentite eutectoïde	73

CHAPITRE III : RELATIONS D'ORIENTATION ENTRE LA CEMENTITE ET LA
FERRITE DANS LA PERLITE FORMEE A PARTIR D'AUSTE-
NITE SATUREE.

A - <u>Relations d'orientation classiques établies</u> <u>dans le cas des aciers</u>	77
B - <u>Etude des relations d'orientation ferrite-</u> <u>cémentite dans la perlite provenant d'austé-</u> <u>nite saturée</u>	82
1 - Recherche des orientations A et B sur les clichés de perlite des alliages ri- ches en carbone	82
2 - Interprétation des orientations classi- ques A et B	90
3 - Interprétation de l'orientation C	95
4 - Discussion sur le mécanisme de la forma- tion de la perlite	99
<u>CONCLUSIONS</u>	103

Nom de l'Etudiant : JUNG MANN Bernard
Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Appliquées

Vu, Approuvé et Permis d'Imprimer

Nancy, le

Le Doyen,

J. AUBRY

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et
ne peut en aucun cas être
vendu

Achevé d'imprimer le 8 Février 1969
au Service de Documentation du Labo-
ratoire de Métallurgie et Chimie du
Solide associé au CNRS sous n° 26
Parc de Saurupt, Nancy

Dépôt légal n° 3 Faculté des Sciences, Editeur
1er trimestre 1969

